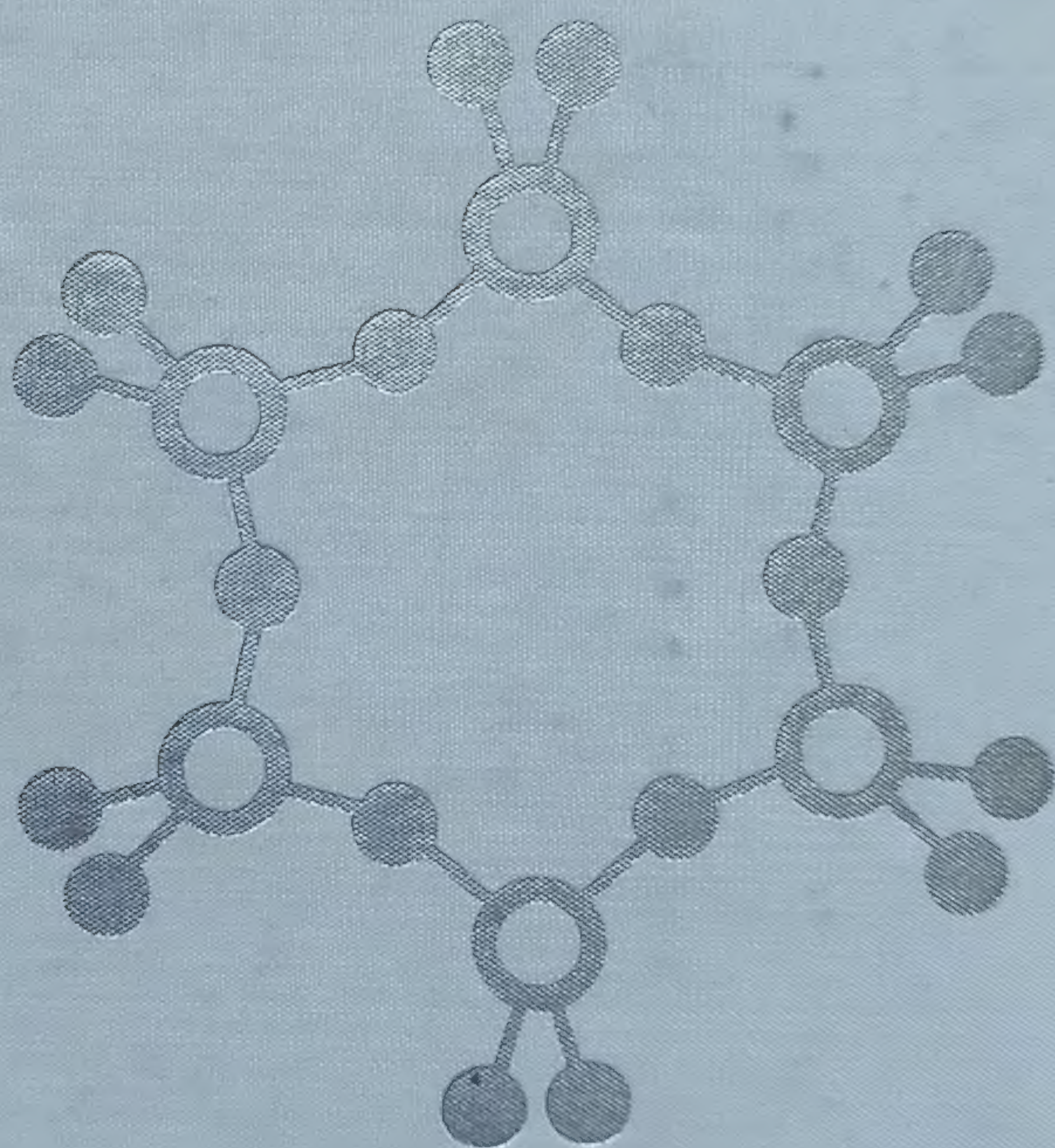


CRISTOFOR SIMIONESCU  
CLEOPATRA VASILIU OPREA

# TRATAT DE CHIMIA COMPUSILOR MACROMOLECULARI



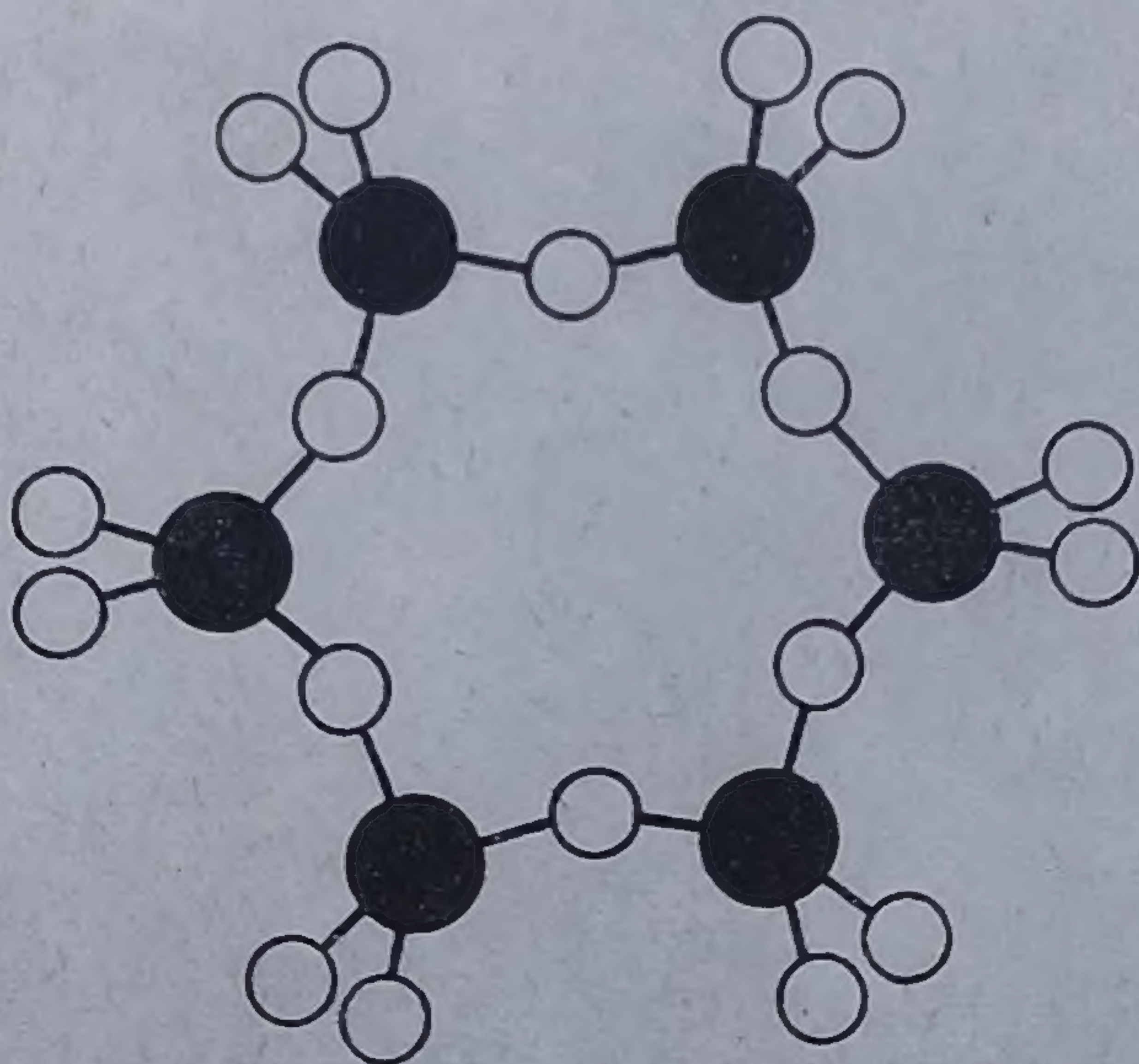
EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ  
BUCUREȘTI



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI, 1973





---

## Cuvînt înainte

Chimia macromoleculară a devenit în ultimele decenii, alături de biochimie, disciplină de front a științei moderne. Anual apar pe plan mondial, lucrări de ansamblu, care cuprind ultimele rezultate ale științei despre polimeri și dezvoltări ale ramurilor sale devenite clasice. Este încă restrîns numărul încercărilor de a realiza un tratat de chimie macromoleculară, care să înmănuncheze într-un tot, problemele de fizica, fizico-chimia polimerilor cu cele de sinteză și cu proprietățile compușilor macromoleculari. Din acest motiv și pentru că, după opinia noastră, nu există pe plan național o lucrare de acest tip și de nivel corespunzător, ne-am încumetat să ne concentrăm eforturile, pentru ca după modelul „Tratatului elementar de chimie organică” al Acad. C. D. Nenițescu, să elaborăm un tratat de chimie macromoleculară nu numai pentru uzul studenților și specialiștilor, ci și pentru a clarifica și definitivă unele probleme ale domeniului (nomenclatura românească, succesiunea logică a capitolelor, interdependența cu științele de graniță, interdependența în interiorul însuși al problematicii abordate, etc.).

Se cere credem ca o lucrare de astfel de proporții să fie totuși pe cît posibil lipsită de amănunte nesemnificative, să nu cuprindă dezvoltări neproportionale ale diferitelor capitole, după sensibilități subiective și în sfîrșit, să atragă cititorul și să-l introducă pe nesimțite către fondul disciplinei.

Acestea fiind obiectivele principale, este imposibil ca lucrarea să fie cuprinsă într-un singur volum și de aceea ea se va desfășura pe mai multe secțiuni (volume).

Primul volum tratează în introducere importanța polimerilor înalți, istoricul, clasificarea, nomenclatura, apoi prezintă polimerii anorganici, element-organici și sinteza prin polimerizare radicalică.



Sîntem deplin conștienți de imperfecțiunile pe care le prezintă o lucrare de asemenea proporții, receptivi la sugestii și critici, pentru îmbunătățirea edițiilor viitoare.

Ne-ar produce mare satisfacție dacă această strădanie ar stimula apariția unor lucrări de o și mai mare valoare, îmbogățind substanțial patrimoniul științei noastre chimice.

*Autorii*



# Cuprins

|  |     |  |  |
|--|-----|--|--|
| <i>Cuvînt înainte</i> . . . . .  | 5   |  |  |
| <b>Introducere</b> . . . . .   | 11  |  |  |
| 1. <i>Compuşii macromoleculari în viaţă şi tehnică</i> . . . . .                       | 11  |  |  |
| 2. <i>Consideraţii istorice</i> . . . . .  | 14  |  |  |
| 2.1. Etapa precontemporană a dezvoltării chimiei macromoleculare. . . . .              | 14  |  |  |
| 2.2. Etapa contemporană a dezvoltării chimiei macromoleculare . . . . .                | 20  |  |  |
| 3. <i>Obiect, noţiuni, notaţii</i> . . . . .   | 32  |  |  |
| 3.1. Obiectul chimiei macromoleculare. . . . .   | 32  |  |  |
| 3.2. Noţiuni fundamentale . . . . .  | 37  |  |  |
| 3.3. Natura macromoleculelor şi polireacţiilor. . . . .                                | 44  |  |  |
| 3.4. Definiţii şi notaţii . . . . .  | 53  |  |  |
| 4. <i>Clasificarea compuşilor macromoleculari</i> . . . . .                            | 58  |  |  |
| 5. <i>Nomenclatura compuşilor macromoleculari</i> . . . . .                            | 69  |  |  |
| <i>Bibliografie</i> . . . . .  | 74  |  |  |
| <b>Partea I : Sinteza compuşilor macromoleculari anorganici</b> . . . . .              | 80  |  |  |
| 1. <i>Consideraţiuni generale</i> . . . . .  | 81  |  |  |
| 2. <i>Capacitatea elementelor de a forma polimeri anorganici</i> . . . . .             | 87  |  |  |
| 3. <i>Metode generale de sinteză a compuşilor macromoleculari anorganici</i> . . . . . | 91  |  |  |
| 3.1. Procesele de condensare la temperaturi înalte . . . . .                           | 91  |  |  |
| 3.1.1. Condensarea prin deshidratare . . . . .   | 93  |  |  |
| 3.1.2. Condensarea prin sinterizare . . . . .  | 94  |  |  |
| 3.1.3. Condensarea prin metoda hidrotermică . . . . .                                  | 95  |  |  |
| 3.1.4. Condensarea prin topire-cristalizare . . . . .                                  | 96  |  |  |
| 3.2. Agregarea cationică în soluţie . . . . .  | 98  |  |  |
| 3.3. Agregarea anionică în soluţie . . . . .   | 102 |  |  |
| 3.4. Polimerizarea . . . . .   | 103 |  |  |
| 4. <i>Tipuri de polimeri anorganici</i> . . . . .                                      | 106 |  |  |
| 4.1. Polimeri anorganici din grupa I . . . . .   | 108 |  |  |
| 4.2. Polimeri anorganici din grupa II . . . . .  | 108 |  |  |
| 4.3. Polimeri anorganici din grupa III . . . . .                                       | 108 |  |  |
| 4.4. Polimeri anorganici din grupa IV . . . . .  | 110 |  |  |
| 4.5. Polimeri anorganici din grupa V . . . . .   | 115 |  |  |
| 4.6. Polimeri anorganici din grupa VI . . . . .  | 119 |  |  |
| 4.7. Polimeri anorganici din grupa VII . . . . .                                       | 121 |  |  |
| 4.8. Polimeri anorganici din grupa VIII . . . . .                                      | 121 |  |  |
| <i>Bibliografie</i> . . . . .  | 122 |  |  |
| <b>Partea II : Sinteza compuşilor macromoleculari elementorganici</b> . . . . .        | 126 |  |  |
| 1. <i>Consideraţiuni generale</i> . . . . .  | 127 |  |  |
| 2. <i>Capacitatea elementelor de a forma polimeri elementorganici</i> . . . . .        | 131 |  |  |



|   |     |   |     |
|---|-----|---|-----|
| 3. Metode generale de sinteză a compuşilor macromoleculari elementorganici . . .                  | 144 | 4.2.2. Polimerii germaniului . .  | 220 |
| 3.1. Policondensarea . . . . .  | 147 | 4.2.3. Polimerii staniului şi plumbului . . . . .                                 | 221 |
| 3.2. Policoordinaţia . . . . .  | 151 | 4.3. Polimerii fosforului, arseniului şi stibiului . . . . .                      | 222 |
| 3.3. Polirecombinarea . . . . .   | 154 | 4.3.1. Polimerii fosforului . . . . .   | 222 |
| 3.4. Polimerizarea ciclurilor . .   | 158 | 4.3.1.1. Polimerii fosforului conţinând elementul în catena laterală . . . . .    | 222 |
| 3.5. Polimerizarea monomerilor elementorganici . . . . .  | 159 | 4.3.1.2. Polimeri cu legături C—P în catena principală . . . .                    | 224 |
| 3.6. Ciclopolimerizarea . . . .   | 163 | 4.3.2. Polimerii arsenului şi stibiului . . . . .                                 | 228 |
| 3.7. Copolimerizarea prin migra-re . . . . .  | 163 | 4.4. Polimerii sulfurii, seleniului şi telurului . . . . .                        | 229 |
| 3.8. Polidehidrocondensarea . .   | 164 | 4.4.1. Polimerii sulfurii . . . . .   | 229 |
| 3.9. Substituţia hidrogenului sau halogenilor de pe lanţuri macromoleculare pre-formate . . . . . | 165 | 4.4.2. Polimerii seleniului şi telurului . . . . .                                | 235 |
| 3.10. Grefarea şi bloccopolimerizarea . . . . .   | 165 | 4.5. Polimeri conţinând metale ce formează alcoxizi şi carboxilaţi [13] . . . . . | 235 |
| 4. Polimeri elementorganici propriu-zisi . . . . .  | 167 | 5. Polimeri de coordinaţie . .  | 238 |
| 4.1. Polimerii borului şi aluminului . . . . .  | 168 | 5.1. Tipuri structurale . . . .   | 242 |
| 4.1.1. Polimerii borului . . . .  | 168 | 5.1.1. Polimeri bis-chelaţi . . .   | 245 |
| 4.1.1.1. Polimeri cu legături B—O—B şi mixte . . . . .  | 170 | 5.1.1.1. Polimeri bis-chelaţi cu grupe simple bis-chelatizante . . . . .          | 246 |
| 4.1.1.2. Polimeri cu legături C—B—C . . . . .   | 174 | 5.1.1.2. Polimeri bis-chelaţi cu grupe complexe bis-chelatizante . . . . .        | 247 |
| 4.1.1.3. Polimeri cu legături B—N—B . . . . .   | 175 | 5.1.1.3. Polimeri bis-chelaţi cu grupări foarte stabile . .                       | 251 |
| 4.1.1.4. Polimeri cu legături B—Cl—B . . . . .  | 180 | 5.1.2. Compuşi chelaţi formaţi din cicluri mici . . . . .                         | 259 |
| 4.1.1.5. Poli(fosfinoboranii) . . . . .   | 181 | 5.1.3. Polimeri simplu legaţi (puntaţi) . . . . .                                 | 259 |
| 4.1.1.6. Policarboranii . . . . .   | 182 | 5.1.4. Polimeri dublu puntaţi . .   | 260 |
| 4.1.2. Polimerii aluminului . . .   | 190 | 5.1.5. Polimeri chelaţi cu liganzi macromoleculari . . . . .                      | 262 |
| 4.1.2.1. Polimeri cu legături Al—O . . . . .  | 190 | Bibliografie . . . . .  | 263 |
| 4.1.2.2. Polimeri cu legături Al—N . . . . .  | 192 | Partea a III-a: Sinteza compuşilor macromoleculari organici . . . . .             | 276 |
| 4.2. Polimerii siliciului, germaniului, staniului şi plumbului . . . . .                          | 193 | 1. Consideraţiuni generale . .  | 277 |
| 4.2.1. Polimerii siliciului . . . .   | 194 |   |     |
| 4.2.1.1. Polimeri cu legături Si—O . . . . .  | 194 |   |     |
| 4.2.1.2. Polimeri cu legături Si—N . . . . .  | 211 |   |     |
| 4.2.1.3. Polimeri cu legături Si—C . . . . .  | 214 |   |     |
| 4.2.1.4. Polimeri cu legături Si—O—M . . . . .  | 217 |   |     |



|   |     |  |     |
|---|-----|--|-----|
| 2. Polimerizarea . . . . .  | 281 | 2.5.3. Particularitățile polimerizării radicalice . . . . .  | 358 |
| 2.1. Clasificarea proceselor de polimerizare . . . . .  | 281 | 2.5.4. Reacția de inițiere . . . . .   | 364 |
| 2.2. Polimerizarea — proces în-lănțuit . . . . .  | 283 | 2.5.4.1. Termopolimerizarea . . . . .  | 364 |
| 2.3. Aplicarea teoriei orbitalilor moleculari la polimerizarea combinațiilor vinilice [13] .                  | 286 | 2.5.4.2. Fotopolimerizarea [170] . . . . .   | 366 |
| 2.4. Interacțiunea monomer-mediu în procesul de polimerizare [24—34] . . . . .                                | 292 | 2.5.4.3. Polimerizarea sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie [70] . . . . .                         | 368 |
| 2.4.1. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intramoleculare . . . . .                                  | 293 | 2.5.4.4. Polimerizarea în plasma rece . . . . .  | 375 |
| 2.4.2. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intermoleculare . . . . .                                  | 299 | 2.5.4.5. Polimerizarea mecanochimică . . . . .   | 378 |
| 2.4.3. Activarea chimică a monomerilor prin efecte mixte intra- și intermoleculare. Matrițe macromoleculare . | 300 | 2.5.4.6. Polimerizarea inițiată de radicali obținuți prin descompunerea unor substanțe chimice . . . . . | 381 |
| 2.4.4. Activarea chimică a monomerilor în polimerizarea radicalică . . . . .                                  | 304 | 2.5.4.7. Inițiatori redox . . . . .  | 382 |
| 2.4.5. Mecanismul formării structurii lanțului în procesul de polimerizare [47] . . . . .                     | 305 | 2.5.5. Reacția de creștere . . . . .   | 389 |
| 2.5. Polimerizarea radicalică .   | 306 | 2.5.6. Reacția de întrerupere [49] . . . . .   | 394 |
| 2.5.1. Radicali liberi . . . . .  | 306 | 2.5.6.1. Întreruperea bimoleculară . . . . .   | 394 |
| 2.5.1.1. Evoluția noțiunii de radical [48] . . . . .  | 306 | 2.5.6.2. Întreruperea prin difuzie . . . . .   | 397 |
| 2.5.1.2. Obținerea radicalilor liberi . . . . .   | 308 | 2.5.6.3. Întreruperea prin radicali primari . . . . .  | 398 |
| 2.5.1.3. Proprietățile radicalilor liberi. Identificarea și caracterizarea lor . . . . .                      | 312 | 2.5.6.4. Întreruperea prin inhibare și întârziere [49, 352] . . . . .                                    | 399 |
| 2.5.1.4. Reacțiile radicalilor liberi în mediu lichid . . . . .   | 319 | 2.5.6.5. Reacția de transfer de lanț . . . . .   | 409 |
| 2.5.1.5. Reacțiile radicalilor liberi în mediu solid . . . . .  | 336 | 2.5.7. Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene . . . . .                                    | 418 |
| 2.5.1.6. Capacitatea de reacție a radicalilor și moleculelor în procese radicalice [70, 130] .                | 342 | 2.5.7.1. Caracterizarea generală a cineticii polimerizării radicalice . . . . .                          | 418 |
| 2.5.2. Capacitatea de homopolimerizare radicalică a monomerilor . . . . .                                     | 350 | 2.5.7.2. Ecuațiile cinetice ale reacțiilor elementare . . . . .  | 423 |
|   |     | 2.5.7.3. Abateri de la cinetica staționară . . . . .   | 429 |
|   |     | 2.5.7.4. Determinarea constantelor vitezei de reacție . . . . .  | 432 |
|   |     | 2.5.7.5. Cinetica reacției de transfer de lanț și inhibare . . . . .                                     | 445 |
|   |     | 2.5.7.6. Influența presiunii și temperaturii asupra cineticii polimerizării radicalice . . . . .         | 455 |
|   |     | 2.5.7.7. Distribuția maselor moleculare în polimerizarea radicalică . . . . .                            | 457 |



|   |     |  |     |
|---|-----|--|-----|
| 2.5.7.8. Cinetica polimerizării la grade mari de conversie [70, 531, 532] . . . . .                 | 460 | 2.7.2.1. Cinetica ciclocopolimerizării radicalice . . . . .  | 619 |
| 2.5.7.9. Reacțiile elementare ale polimerizării la grade mari de conversie . . . . .                | 462 | 2.7.3. Ciclopimerizarea ionică . . . . .   | 629 |
| 2.5.7.10. $\omega$ — Polimerizarea . . . . .  | 471 | 2.7.3.1. Ciclopimerizarea cationică . . . . .  | 629 |
| 2.5.8. Procese de polimerizare radicalică în sistem heterogen . . . . .                             | 473 | 2.7.3.2. Ciclopimerizarea anionică . . . . .   | 631 |
| 2.5.8.1. Polimerizarea în masă (bloc) în sistem heterogen . . . . .                                 | 473 | 2.7.3.3. Ciclopimerizarea coordonată . . . . .   | 632 |
| 2.5.8.2. Polimerizarea în suspensie . . . . .   | 481 | 2.7.4. Structura lanțului în ciclopimerizare . . . . .   | 633 |
| 2.5.8.3. Polimerizarea în emulsie . . . . .   | 483 | 2.7.5. Relații între structura monomerului și gradul de ciclizare . . . . .                                | 636 |
| 2.5.9. Polimerizarea indusă prin iradiere . . . . .   | 508 | 2.7.6. Bazele teoretice ale procesului de ciclopimerizare . . . . .  | 641 |
| 2.6. Copolimerizarea radicalică . . . . .   | 509 | 2.8. Polimerizarea în fază solidă [902] . . . . .  | 644 |
| 2.6.1. Reacțiile elementare ale copolimerizării . . . . .   | 510 | 2.8.1. Inițierea polimerizării în fază solidă . . . . .  | 645 |
| 2.6.1.1. Ecuația de compoziție a sistemelor bicomponente . . . . .                                  | 511 | 2.8.2. Influența citorva factori asupra capacității de polimerizare a monomerilor în fază solidă . . . . . | 648 |
| 2.6.1.2. Copolimerizarea multicomponentă . . . . .  | 548 | 2.8.2.1. Influența structurii cristaline a monomerului . . . . .   | 648 |
| 2.6.2. Structura și capacitatea de reacție a monomerilor și radicalilor în copolimerizare . . . . . | 574 | 2.8.2.2. Influența adausurilor. Copolimerizarea în fază solidă . . . . .                                   | 649 |
| 2.6.2.1. Influența conjugării . . . . .   | 577 | 2.8.2.3. Influența polimerului format. Conversia limită . . . . .  | 650 |
| 2.6.2.2. Influența polarității . . . . .  | 580 | 2.8.2.4. Topochimia elementului cristalin . . . . .  | 651 |
| 2.6.2.3. Influența factorilor sterici . . . . .   | 592 | 2.8.2.5. Transferul interfazic . . . . .   | 652 |
| 2.7. Polimerizarea dienei neconjugate (ciclopimerizarea) . . . . .                                  | 594 | 2.8.2.6. Stereospecificitatea polimerilor sintetizați în fază solidă . . . . .                             | 653 |
| 2.7.1. Ciclopimerizarea radicalică . . . . .  | 598 | 2.8.3. Cinetica și mecanismul polimerizării . . . . .  | 654 |
| 2.7.1.1. Cinetica ciclopimerizării radicalice . . . . .   | 603 | 2.8.3.1. Post-efectul polimerizării în fază solidă . . . . .   | 665 |
| 2.7.1.2. Efectul temperaturii . . . . .   | 615 | Bibliografie . . . . .   | 666 |
| 2.7.2. Ciclocopolimerizarea radicalică . . . . .  | 617 |  |     |



# INTRODUCERE

## 1

### COMPUȘII MACROMOLECULARI IN VIAȚĂ ȘI TEHNICĂ

Cercetarea procesului de dezvoltare a chimiei, încercările de a o periodiza au probat cu deosebită claritate că obiectul său nu se mai poate limita doar la studiul primar al structurilor bazate pe conceptul de moleculă, că forma chimică de mișcare a materiei implică existența ca substrat a multor altor particule — ioni, radicali, micle, macromolecule, fapt demonstrat de însăși diferențierea pe care o trăiește această știință, mai cu seamă în ultimii săi 50 de ani de evoluție.

Chimia compușilor macromoleculari, alături de alte ramuri ale chimiei, de apariție relativ recentă — biochimia, chimia coloidală, etc., s-a desprins din trunchiul chimiei clasice, ca un domeniu limitrof, dovedind prin realizările sale, că tocmai la hotarul dintre științe sînt de așteptat cele mai mari descoperiri.

Apariția preocupărilor, care s-au acumulat treptat și ulterior au constituit obiectul chimiei macromoleculare, n-a fost întâmplătoare „căci problema însăși nu apare decît acolo unde există premisele rezolvării ei” (K. M a r x). Ele au fost generate de necesități practice bine determinate, cele de a oferi industriei noi materiale, cu proprietăți variate și superioare celor existente în natură. Dacă nevoile practice au determinat posibilitatea apariției chimiei macromoleculelor, transformarea acestora în realitate este o consecință nemijlocită, firească a marilor succese obținute în secolul al XX-lea de către chimia organică teoretică și de sinteză. Apariția teoriei structurii chimice, studiul proceselor de condensare și de polimerizare, au îngăduit sintezei chimice, să realizeze saltul calitativ către elaborarea metodelor de obținere ale compușilor macromoleculari.

Succesele chimiei macromoleculare, generate de cerințe ale practicii, au adus o contribuție importantă, la dezvoltarea materială a producției, justificînd denumirea din ce în ce mai frecventă a epocii noastre ca „eră a polimerilor”. La rîndul lor problemele ridicate de obținerea la scară industrială a compușilor macromoleculari artificiali și sintetici, au stimulat și stimulează puternic dezvoltarea teoriei ce fundamentează acest nou domeniu.

Ca știință de graniță, chimia compușilor macromoleculari este atît un domeniu de sine stătător, cît și unul de tranziție, dintre chimie și alte științe ale naturii.



De o însemnătate deosebită sînt relațiile sale cu biologia și biochimia. Astăzi este unanim recunoscut că trecerea de la structura organică, la formele sale vii se realizează prin intermediul compușilor macromoleculari — proteine și acizi nucleici. Se poate afirma că natura vie, reprezintă forma de existență a compușilor macromoleculari. Ea se dezvoltă înconjurată și influențîndu-se reciproc cu lumea anorganică, constituită în principal tot din combinații macromoleculare. Numai apa și aerul se mai bucură de o răspîndire asemănătoare.

Caracterizate prin existența unui număr mare de atomi în moleculă, combinațiile macromoleculare cunosc o cantitate inexprimabilă de izomeri chiar pentru o compoziție elementară simplă. Astfel pentru hidrocarbura saturată conținînd 14 atomi de carbon, doar numărul izomerilor structurali se ridică la 1858, pentru cea cu 20 atomi de carbon este deja 366 318, fără ca domeniul macromolecular să fie încă atins. Prin complicarea compoziției elementare, posibilitățile izomeriei structurale cresc, iar dacă se consideră și numărul stereoizomerilor, diversitatea compușilor macromoleculari devine practic nelimitată.

Pe drept Hermann Staudinger, arăta încă în anul 1932, că pentru înțelegerea și explicarea proceselor vitale, chimia biologică trebuie să dispună de un număr infinit de substanțe organice și corespunzător de un număr infinit de reacții chimice.

Biocatalizatorii sînt substanțe macromoleculare cu un rol esențial în procesele vitale, iar virusurile cu o structură de asemenea macromoleculară se situează la limitele dintre materia neînsuflețită și cea vie.

În ultimii ani studiul structurii macromoleculare a acizilor nucleici a produs contribuții substanțiale la elucidarea proceselor ereditare. Descoperirea codului genetic a permis să se întrevadă căile naturale de formare a substanțelor albuminoide. Descifrarea mecanismului material al biosintezei unor asemenea compuși macromoleculari complecși va reprezenta încă un salt calitativ, în dezvoltarea chimiei macromoleculare, îmbogățind arsenalul metodelor sale de sinteză, deschizîndu-i perspectiva obținerii acestor polimeri în laborator.

Cercetarea soluțiilor compușilor macromoleculari, caracterizate prin însușiri specifice, este de mare însemnătate pentru modelarea diferitelor sisteme biologice, cum ar fi nucleul și protoplasma celulară, aflate în strînsă legătură cu problemele concrete ale apariției vieții.

Cinetica chimică, este un alt domeniu cu care chimia macromoleculară se află în strînsă interacțiune. Ea a impus noțiunea de mișcare microbrowniană, referitoare la agitația termică, nu a unor molecule individuale, ci a segmentelor de catenă, care stă la baza explicării proprietății cu totul specifice lanțurilor macromoleculare — flexibilitatea lor. Reprezentările asupra conformației catenelor, au condus la dezvoltarea teoriei stării înalt elastice, exclusiv caracteristică substanțelor macromoleculare.

Legătura chimiei macromoleculare cu tehnica este evidentă. Utilizarea practică a polimerilor este însăși rațiunea producerii lor. Diferitele ramuri ale economiei reclamă astăzi cu necesitate crescîndă cantități dintr-acele mai variate sorturi de polimeri, cărora li se impun în același timp exi-



gențe riguroase privind proprietățile. Pentru satisfacerea cerințelor tehnicii actuale sînt necesare cantități importante de polimeri cu indici de calitate superiori și anume — termostabilitate ridicată, stabilitate chimică, rezistență mecanică, proprietăți electroizolante, semiconductoare, impermeabilitate față de vapori sau gaze, elasticitate, densitate redusă, etc.

Vom semnală importanța polimerilor doar pentru ramurile fundamentale ale tehnicii actuale. Lărgirea direcțiilor de utilizare a instalațiilor electrotehnice, necesită o producție masivă de utilaj, legată de consumuri apreciable de materiale (cupru, materiale magnetice, etc.); pe de altă parte dezvoltarea aviației, a tehnicii rachetelor, electrificarea lucrărilor subterane implică măsuri privind reducerea greutateii, dimensiunilor de gabarit, caracteristice utilajului electric, punînd în fața constructorilor, necesitatea proiectării mașinilor, aparatelor, care să furnizeze puteri ridicate, concentrate în utilaje cu dimensiuni și greutate reduse. Rezolvarea unor asemenea probleme se face în primul rînd pe seama creșterii densității curentului, avînd drept imediată consecință ridicarea temperaturii la care funcționează aparatul dat. Prin capacitatea lor de buni dielectrici polimerii sînt materialele destinate construirii mașinilor și utilajelor deservind scopuri energetice.

Utilizarea energiei atomice, sporește specificitatea folosirii dielectricilor la temperaturi ridicate. Astăzi, industria constructoare de mașini și aparate electrice impune polimerilor condiția de a fi utilizabili timp îndelungat la temperaturi de 180—200°C sau timp scurt la 250—400°C.

Un alt exemplu din activitatea modernă, care reclamă polimeri cu înaltă stabilitate termică este aviația. Aterizarea avioanelor de mare viteză, dezvoltă în anvelopele acestora temperaturi depășind 320°, implicînd utilizarea unor polimeri care să manifeste înaltă elasticitate într-un interval larg de temperaturi, să reziste acestor condiții de suprasolicitare. Alături de aceasta apare problema extrem de complicată a protecției navelor interplanetare împotriva căldurii ce se dezvoltă la suprafața lor în timpul trecerii prin atmosferă cu viteze excesive.

Alte numeroase utilizări ale materialelor polimere sînt determinate de proprietățile lor de electroconductibilitate, permeabilitate magnetică, capacitate de schimb electronic.

Industria materialelor plastice dispune astăzi de polimeri cu proprietăți dintre cele mai diferite: unele dintre ele depășesc stabilitatea chimică a aurului, platinei, își păstrează proprietățile fizico-mecanice într-un interval larg de temperaturi —50 — +500°. Altele se aproprie prin duritatea lor de diamant. Din polimeri sintetici se obțin materiale de construcție ușoare și rezistente, cu deosebite proprietăți electroizolante sau apte pentru construcția aparaturii chimice. Industria cauciucului dispune actualmente de sortimente ce depășesc ca indicatori pe cei ai cauciucului natural fiind nepenetrabile pentru gaze, rezistente la benzine și uleiuri, care-și păstrează proprietățile elastice între —80 — +300°C. S-au obținut fibre sintetice cu deosebită rezistență, depășindu-le uncori pe cele naturale, țesături neșifonabile, blănuri artificiale de calitate sau materiale apte pentru confecționarea costumelor cosmonauților.



Folosirea și cunoașterea polimerilor începe odată cu primele etape ale evoluției omului, care utiliza pentru nevoile sale o gamă largă de produse macromoleculare — argila, pietrele, sticla, lemnul, pielea, bumbacul, lîna, mătasea, pergamentul, papirusul, mai tîrziu hîrtia, aceasta constituind începutul proceselor de prelucrare chimică a materialelor naturale macromoleculare, care pe măsura trecerii timpului s-au dezvoltat din ce în ce mai mult. La început s-au utilizat exclusiv procesele de prelucrare mecanică a compuşilor naturali, apoi ele s-au înlocuit prin procedee chimice. În sfîrșit în timpurile noastre s-a realizat trecerea spre căi pur chimice de obținere a unei game largi și a unor cantități mari de materiale sintetice.

### 2.1. ETAPA PRECONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Constituirea chimiei macromoleculare ca știință a fost precedată de o lungă perioadă preștiințifică care s-a încheiat odată cu elucidarea naturii macromoleculare a structurii polimerilor, de către H. S t a u d i n g e r între anii 1925—1930 [1].

Anul de apariție a chimiei macromoleculare poate fi considerat 1833 care marchează o serie de evenimente justificînd această apreciere: J. B e r z e l i u s [2] definește pentru prima dată noțiunea de polimer, ce stă la baza întregii chimii macromoleculare, J. G a y - L u s s a c și J. P e l o u z e [3], fac prima comunicare privitoare la obținerea unui polimer sintetic (polilactida, rezultînd prin încălzirea acidului lactic) produs din substanțe micromoleculare, în sfîrșit H. B r a c o n n o t [4], realizează prima transformare polimer-analoagă preparînd trinitratul de celuloză.

Aceasta este etapa primelor eforturi de trecere de la cunoașterea proprietăților, mai ales a celor de rezistență mecanică, a unui număr limitat de combinații macromoleculare naturale, către pătrunderea structurii lor intime. În acest timp, pe plan utilitar, polimerii fie că erau folosiți ca atare, fie cel mult sufereau unele modificări ale stării lor fizice (exemplu folosirea soluțiilor de cauciuc pentru impermeabilizarea țeșăturilor, etc.).



Concomitent cu succesele proeminente înregistrate de chimia organică, mai ales după elaborarea teoriei structurii chimice, devenise posibilă studierea constituției unor macromolecule naturale importante -- celuloza, amidonul, albuminele, pe calea descompunerii lor hidrolitice în resturi simple, din care se încerca resinteza lor. S-a acumulat astfel un vast material științific, remarcabile fiind cercetările lui E. Fischer [5] cu privire la sinteza polipeptidelor.

Concluziile acestor cercetări au permis caracterizarea compușilor macromoleculari drept o clasă de sine stătătoare, calitativ deosebită de cea a substanțelor constituite din molecule mici; ele au condus la ideea elaborării unor metode specifice, adecvate teoretice și practice de analiză și sinteză a acestor combinații. Sfârșitul secolului al XIX-lea se caracterizează în genere prin modificări mai profunde, chimice, ale compușilor naturali, în scopul înobilării lor, având ca rezultat producerea la scară industrială a polimerilor artificiali. Se pune la punct vulcanizarea cauciucului și industria de prelucrare a polimerului vulcanizat, industria nitrocelulozei și pe baza ei obținerea celuloidului, a fibrelor, a lacurilor nitrocelulozice. Apare industria ebonitei, a materialelor plastice.

Perioada care a urmat primului război mondial s-a caracterizat printr-o accelerare deosebită a dezvoltării chimiei macromoleculare, ceea ce a avut drept rezultat stabilirea definitivă a principiilor structurii chimice a combinațiilor macromoleculare la care un aport însemnat au adus mai ales H. S t a u d i n g e r și W. H. C a r o t h e r s. Astfel în 1930 devin cunoscute noțiunile de *lanț macromolecular*, *macromoleculă*, *serie polimer omoloagă*, formulate de către H. S t a u d i n g e r [1, 6].

Un rol însemnat în definirea concepțiilor moderne despre structura combinațiilor macromoleculare și a proceselor lor de sinteză l-au avut lucrările lui C a r o t h e r s care a corelat structura monomerilor cu reacția de sinteză a polimerului, a formulat legile obținerii compușilor macromoleculari prin policondensare.

Stabilirea principiilor fundamentale ce stau la baza constituirii structurilor macromoleculare a determinat un impetuos progres în activitatea teoretică și de sinteză a polimerilor.

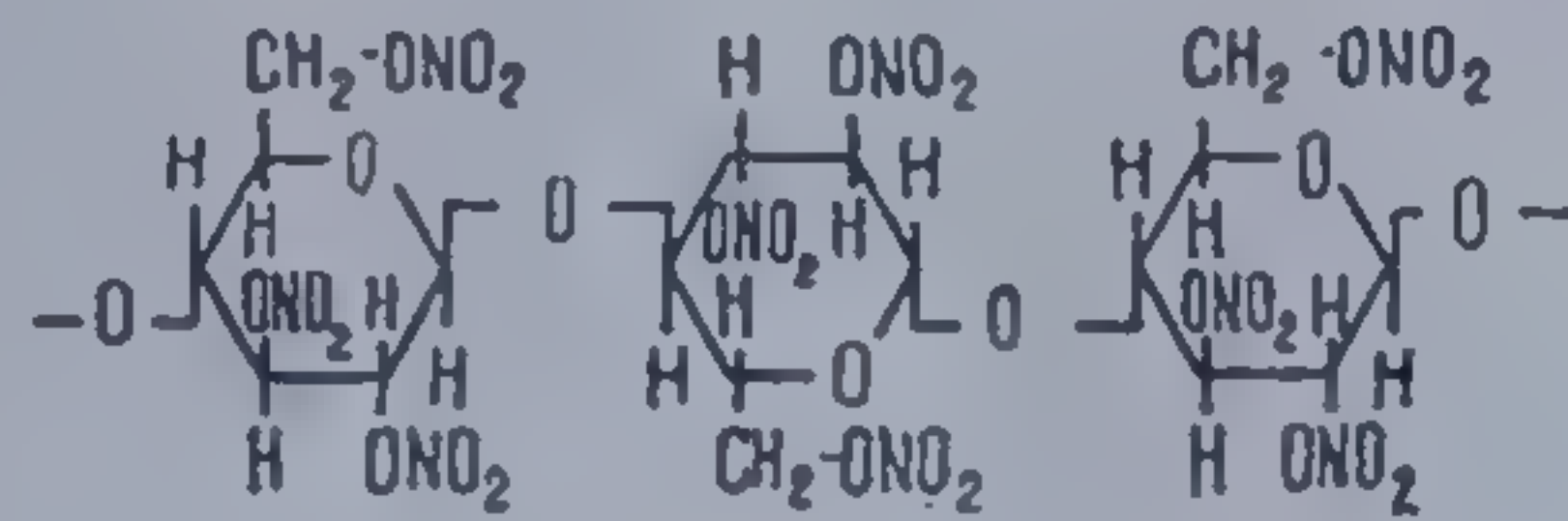
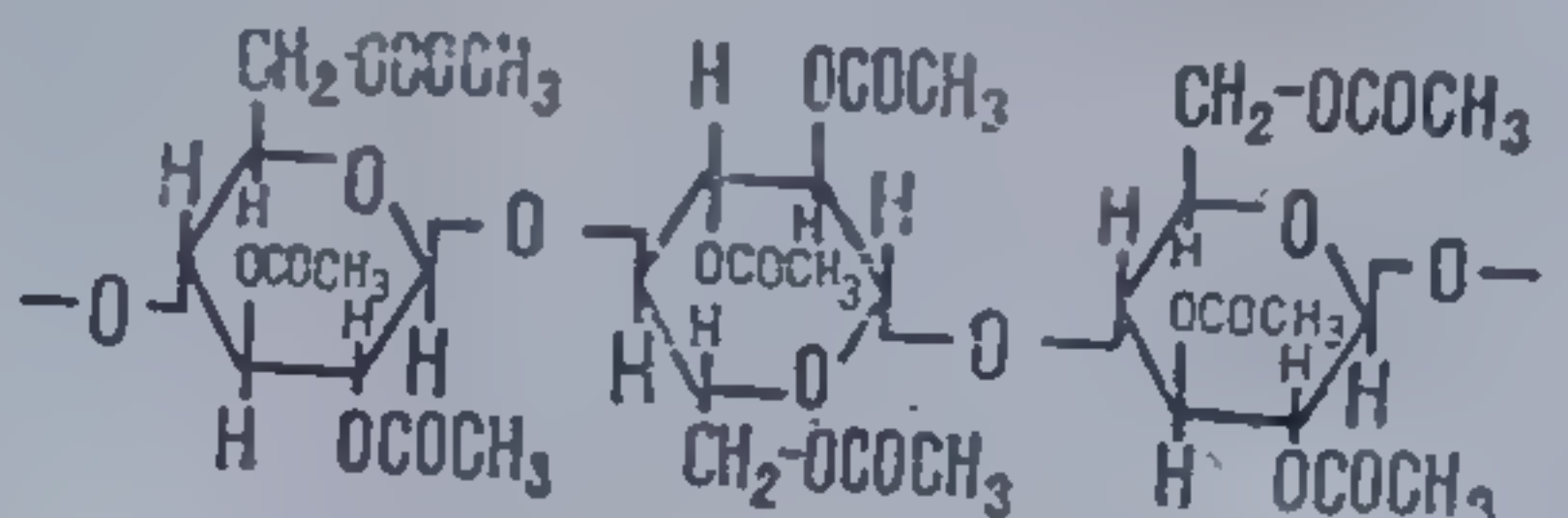
Dacă în primul stadiu de dezvoltare a chimiei polimerilor, una din direcțiile sale principale a fost modificarea combinațiilor naturale (celuloză, albumine, rășini naturale) prin transformarea lor în esteri sau alți derivați, către sfârșitul acestei etape această orientare trece pe al doilea plan, cedând locul sintezei polimerilor din cărbuni, gaze naturale, produse petrochimice.

Spre a ilustra evoluția sintezei combinațiilor macromoleculare, se prezintă în tabela 1 primele indicații, în ordine cronologică cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri.



Tabela 1

Primele indicații cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri

| Anul         | Denumirea                    | Structura lanțului   | Monomerul   | Bibliografia |
|--------------|------------------------------|--|---|--------------|
| 1            | 2                            | 3  | 4   | 5            |
| 1833         | Polilactida                  |  |   | [3]          |
| 1833         | Trinitratul de celuloză      |   | Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei                                   | [4]          |
| 1833         | Poli(clorură de viniliden)   | $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-$  | $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  | [8]          |
| 1839<br>1934 | Polistiren                   | $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$  | $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$                                    | [9,10]       |
| 1859         | Poliformaldehidă             | $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$   | $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$   | [11]         |
| 1869         | Triacetatul de celuloză      |   | Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei                                   | [12]         |
| 1870         | Poli(clorură de fosfonitril) | $\begin{array}{ccccccc} \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} \\   &   &   &   &   \\ -\text{P}=\text{N}- & \text{P}=\text{N}- & \text{P}=\text{N}- & \text{P}=\text{N}- & \text{P}=\text{N}- \\   &   &   &   &   \\ \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{P} \equiv \text{N} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ | [13]         |



|      |                        |
|------|------------------------|
| 1872 | Poli(ȋlorur  de vinil) |
|------|------------------------|

|      |                         |
|------|-------------------------|
| 1872 | Poli(fenolformaldehidă) |
|------|-------------------------|

|      |                 |
|------|-----------------|
| 1873 | Poli(izobutenă) |
|------|-----------------|

|      |                  |
|------|------------------|
| 1877 | Poli(etilenoxid) |
|------|------------------|

|      |             |
|------|-------------|
| 1879 | Poliizopren |
|------|-------------|

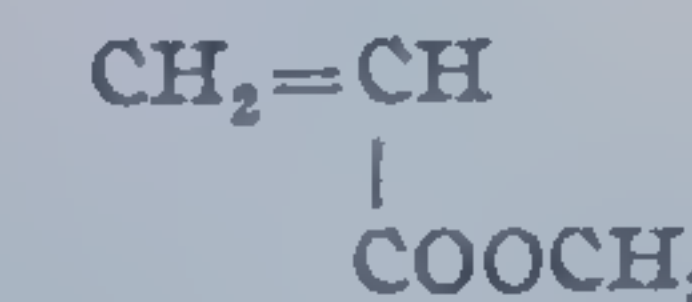
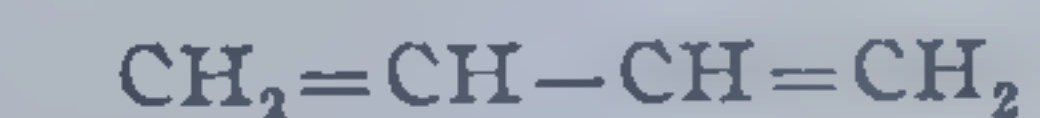
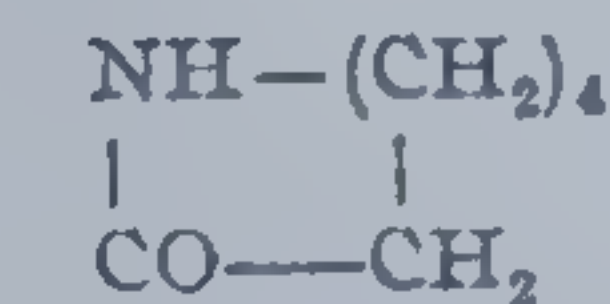
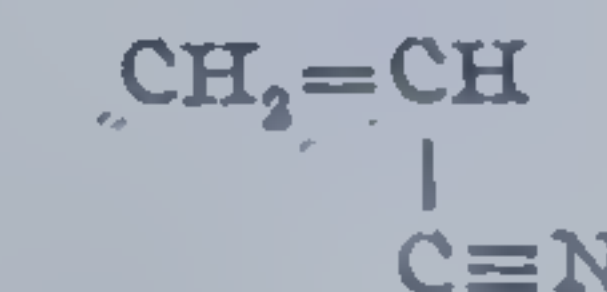
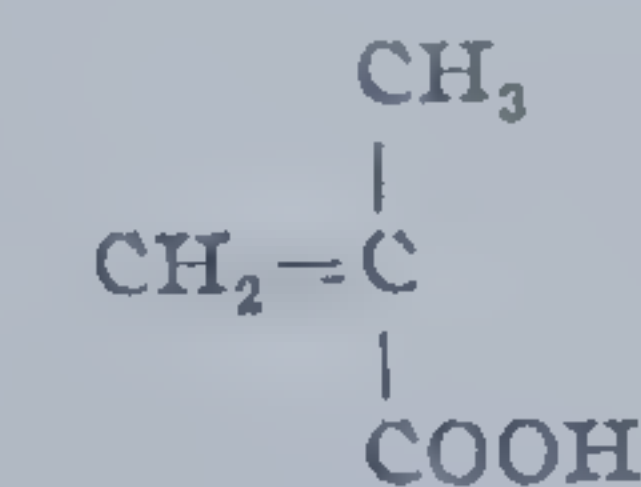
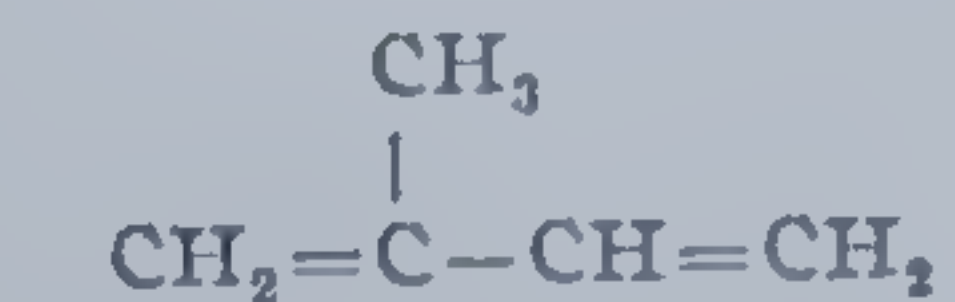
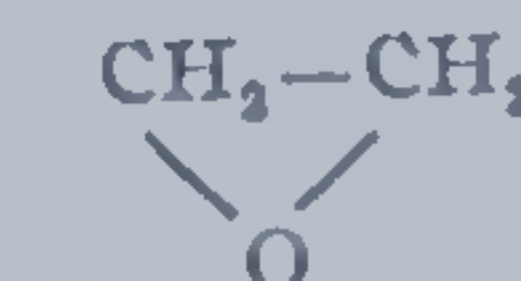
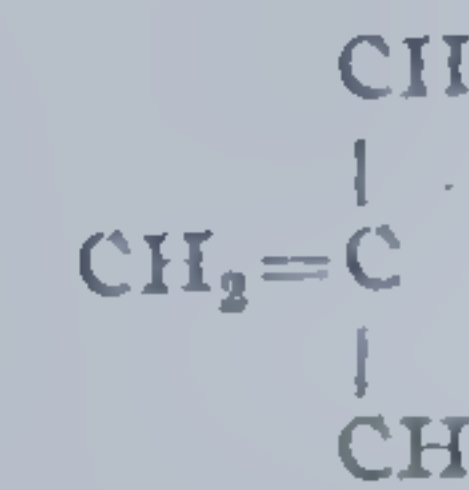
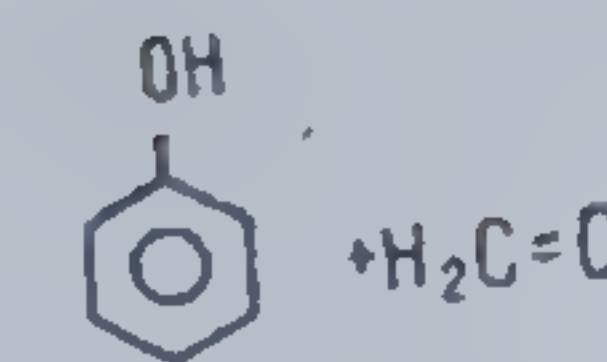
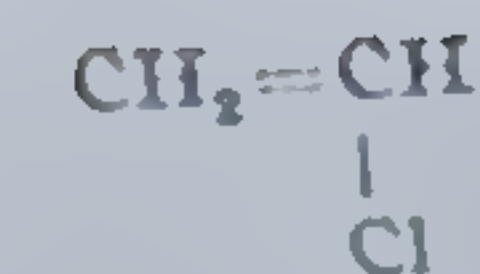
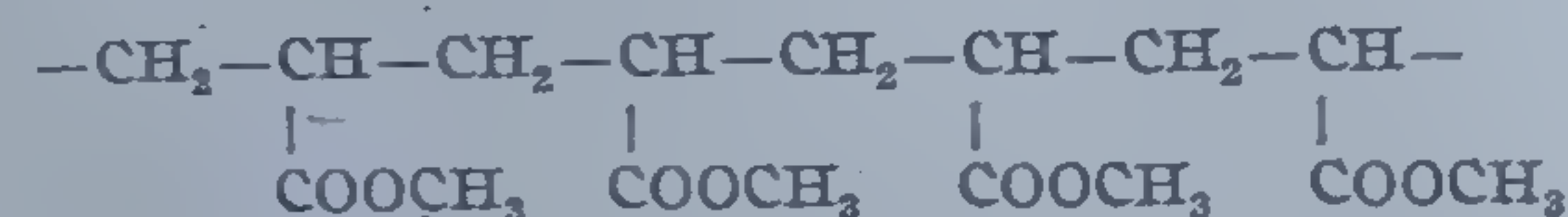
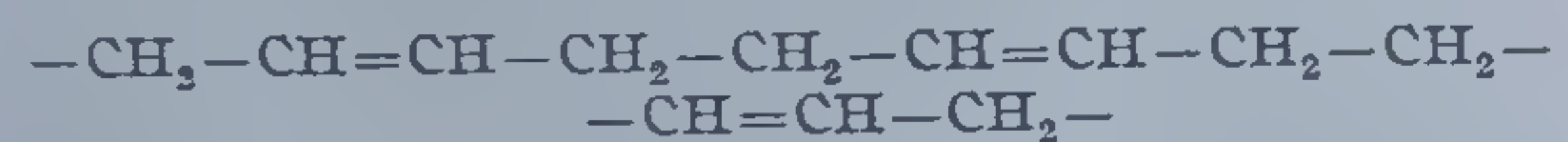
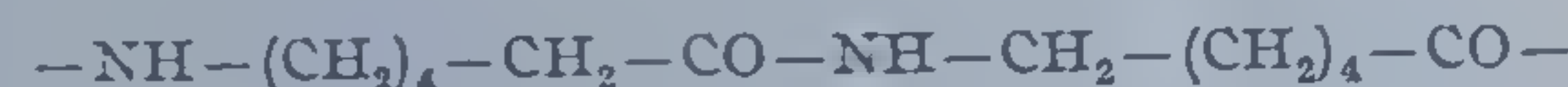
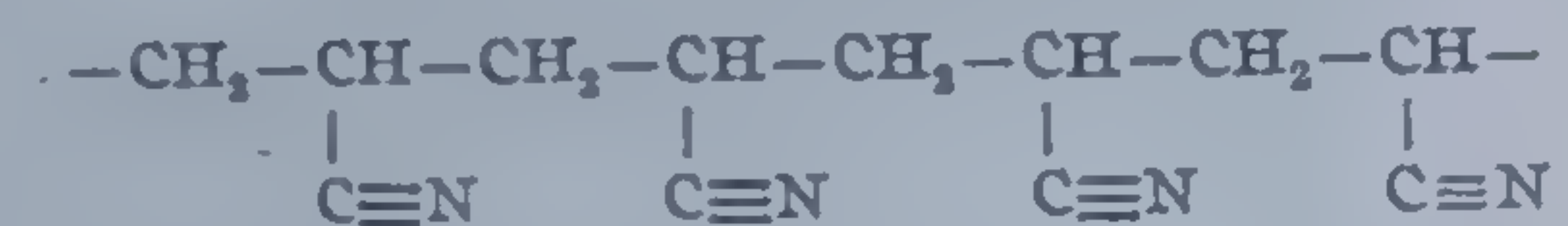
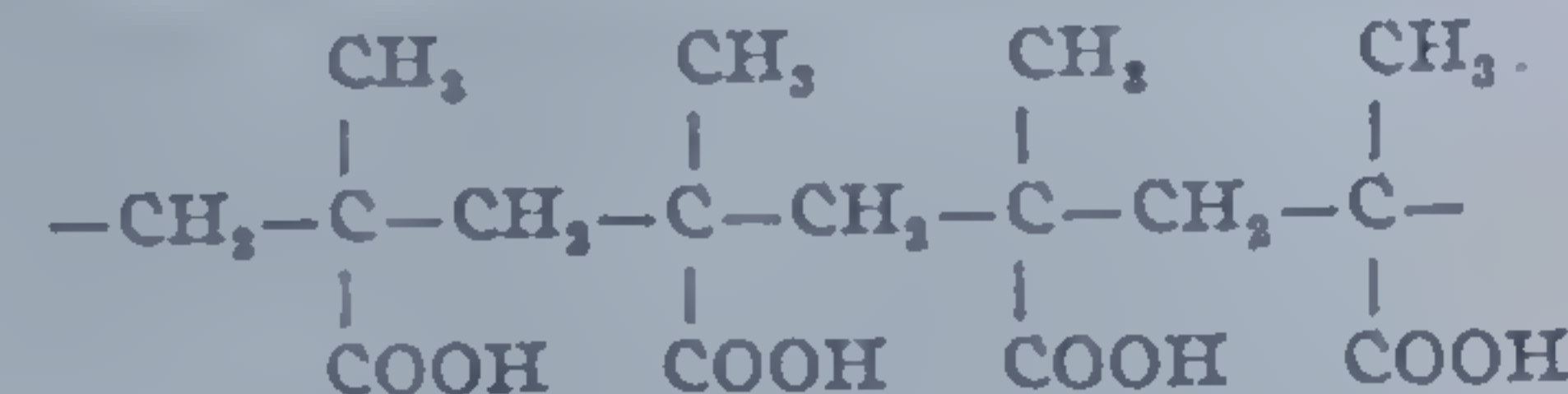
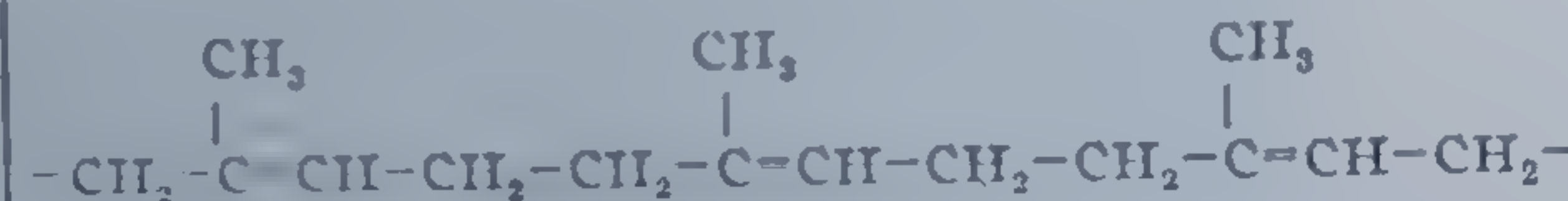
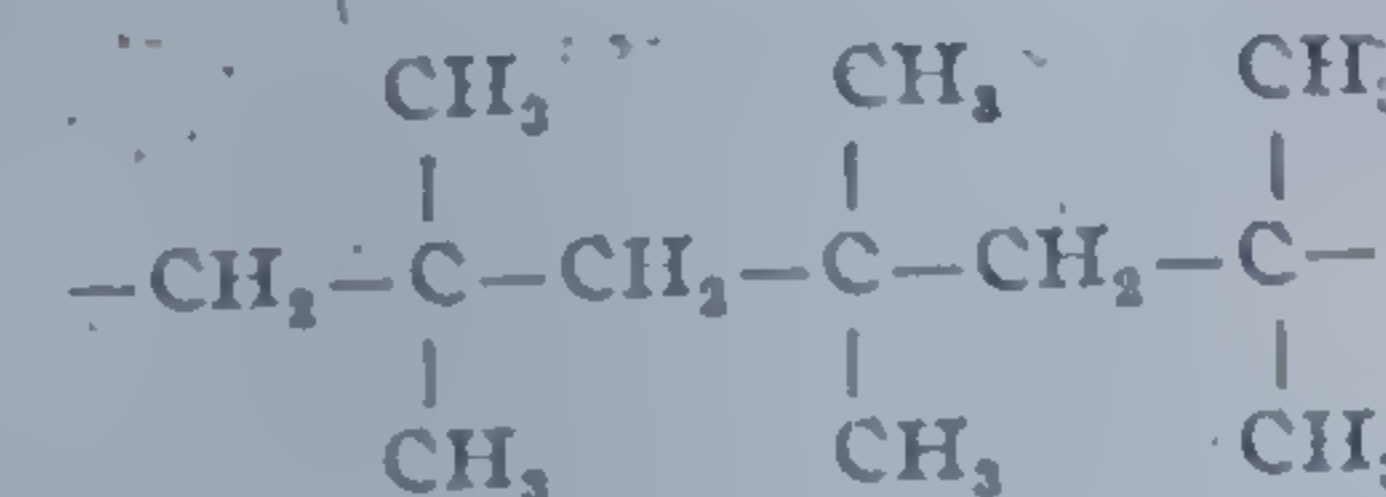
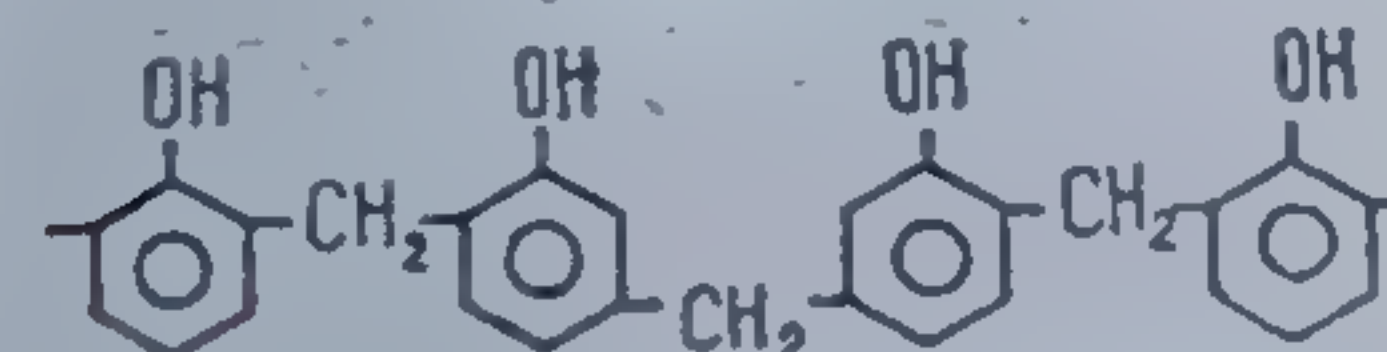
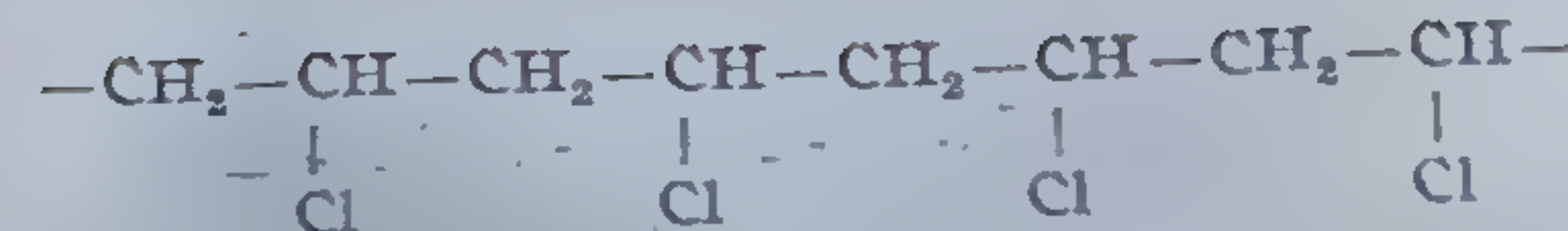
|      |                      |
|------|----------------------|
| 1886 | Poli(acidmetacrilic) |
|------|----------------------|

|      |                     |
|------|---------------------|
| 1893 | Poli(nitrilacrilic) |
|------|---------------------|

|      |                    |
|------|--------------------|
| 1899 | Poli(εcapronamidă) |
|------|--------------------|

|      |               |
|------|---------------|
| 1911 | Polibutadienă |
|------|---------------|

|      |                       |
|------|-----------------------|
| 1913 | Poli(acetat de vinil) |
|------|-----------------------|



[14]

[15]

[16]

[17]

[18]

[19]

(20)

[21]

[22]

[23



Tabela 1 (continuare)

| Anul | Denumirea                              | Structura lanțului  | Monomerul   | Bibliografia |
|------|--|---|---|--------------|
| 1    | 2                                      | 3   | 4   | 5            |
| 1926 | Poli(alcoolvinilic)                    | $\begin{array}{ccccccc} -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- \\ &   & &   & &   & &   \\ & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$   | Nestabil  | [24]         |
| 1926 | Poli(alchilenpolisulfuri)<br>(Tiocoli) | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   | $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$   | [25]         |
| 1933 | Poli(metacrilat de metil)              | $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ &   & &   & &   & &   \\ -\text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{C}- \\ &   & &   & &   & &   \\ & \text{C}=\text{O} & & \text{C}=\text{O} & & \text{C}=\text{O} & & \text{C}=\text{O} \\ &   & &   & &   & &   \\ & \text{OCH}_3 & & \text{OCH}_3 & & \text{OCH}_3 & & \text{OCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$  | [26]         |
| 1934 | Policloropren                          | $\begin{array}{ccccccc} & \text{Cl} & & & & \text{Cl} & & \\ &   & & & &   & & \\ -\text{CH}_2- & \text{C}=\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{C}=\text{CH}- & \text{CH}_2- & & \\ & & & & & & & \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$   | [27]         |
| 1936 | Poli(hexametilenadipamidă)             | $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-$   | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} +$ $+ \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$   | [28]         |
| 1937 | Polietilenă de înaltă presiune         | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$   | [30]         |
| 1938 | Rășini epoxidice                       | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $+ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ | [29]         |
| 1939 | Poli(dimetilsiloxan)                   | $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ &   & &   & &   & &   \\ -\text{O}- & \text{Si}- & \text{O}- & \text{Si}- & \text{O}- & \text{Si}- & \text{O}- & \text{Si}- & \text{O}- \\ &   & &   & &   & &   \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$   |   | [30]         |



|      |                               |   |   |      |
|------|-------------------------------|---|---|------|
| 1941 | Poli(etilentereftalat)        | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   | $\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$                                   | [31] |
| 1947 | Poliuretani                   | $\begin{array}{l} -\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}- \\ \text{sau} \\ -\text{COO}-\text{R}'-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}- \end{array}$   | $\begin{array}{l} \text{OCN}-\text{R}-\text{NCO} + \\ + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} \\ \text{ClCOO}-\text{R}'-\text{OCOC}l + \\ + \text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2 \end{array}$ | [32] |
| 1954 | Polietilenă de joasă presiune | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$   | [33] |
| 1955 | Polipropilenă izotactică      | $\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\   &   & &   &   & &   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\   &   & &   &   & &   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$   | [34] |
| 1955 | Polistiren izotactic          | $\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\   &   & &   & &   & &   \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\   &   & &   & &   & &   \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{H} & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{H} \end{array}$        | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$   | [35] |
| 1956 | Trans(1,4 polibutadienă)      | $\begin{array}{ccccccc} -\text{CH}_2 & & \text{CH} & & \text{CH}_2 & & \text{CH} & & \text{CH}_2- \\ & \diagdown & / & & \diagdown & / & \diagdown & / & \\ & \text{CH} & & \text{CH}_2 & & \text{CH} & & \text{CH}_2 & \end{array}$  | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   | [35] |
| 1956 | Poli(cis 1,4 butadienă)       | $\begin{array}{ccccccc} -\text{CH}_2 & & \text{CH}_2-\text{CH}_2 & & \text{CH}_2-\text{CH}_2 & & \text{CH}_2- \\ & \diagdown & / & & \diagdown & / & \diagdown & / & \\ & \text{CH}=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH} & \end{array}$  | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   | [37] |



## 2.2. ETAPA CONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Etapa contemporană a dezvoltării chimiei compușilor macromoleculari se caracterizează prin studierea în profunzime a proceselor de sinteză a polimerilor, prin teoretizarea rezultatelor anterior obținute. Începutul său este marcat de descoperirea polimerizării catalitice, bazată pe utilizarea unor catalizatori complecși constituiți din derivați aluminoorganici și săruri de titan, permițând obținerea unor structuri cu grad avansat de ordine intramoleculară, caracterizate în consecință prin indici fizico-mecanici ridicați și importante proprietăți de termostabilitate.

Progrese rapide în domeniul polimerizării olefinelor și al altor monomeri au fost determinate de descoperirea de către K. Z i e g l e r în 1954 [33, 37] a catalizatorilor de polimerizare a etenei la joasă presiune. Cercetări inspirate, efectuate ulterior de către G i u l i o N a t t a [34—36, 38] au pus bazele unei noi căi de dezvoltare a proceselor de polimerizare și anume polimerizarea stereospecifică.

Studiile contemporane înregistrează succese atât în privința metodelor de sinteză a compușilor macromoleculari, deschizându-le largi perspective cât și în obținerea dirijată a unor noi tipuri de polimeri carbo- și heterocatenari, organici și elementorganici dotați cu proprietăți superioare.

Pentru a evidenția perspectivele chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari vom reține câteva dintre cele mai semnificative direcții de lucru abordate în ultimii ani.

Un prim obiectiv al chimiei macromolecularare contemporane a fost valorificarea materiilor prime petrochimice în scopul sintezei polimerilor. Alături de olefine ca etena, propena, butena-1, butena-2, izobutena și diolefine — butadiena și izoprenul, rezultând cu abundență din compoziția gazelor de cracare, obținute prin prelucrarea țițeiului și gazelor naturale, își găsesc importante utilizări și alte hidrocarburi ca acetilena, olefinele ciclice și aromatice apte pentru obținerea polimerilor — mase plastice sau cauciucuri cu interesante proprietăți.

Transformarea monomerilor de acest tip în produse macromolecularare stereoregulate reprezintă un imperativ al sintezei macromolecularare moderne, rezolvarea căruia stimulează simultan găsirea de noi sisteme catalitice metaloorganice.

În acest cadru al obținerii polimerilor stereoregulați poate fi apreciată drept remarcabilă sinteza clasei polimerilor optic activi, care îmbogățește chimia macromoleculară cu încă un parametru — rotația specifică a polimerilor, determinând apariția în structura lor a asimetriei necompensate. Deosebitul interes teoretic și practic acordat acestor compuși se redistribuie între modelarea prin acest intermediu a fenomenelor complexe decurgând în organisme vii și utilizarea lor drept componente catalitice în sisteme cu proprietăți de înaltă selectivitate ale proceselor de polimerizare, policondensare, în reacțiile de sinteză ale micromoleculelor asimetrice, îndeplinind rolul unor sisteme model în studiul proceselor de biocataliză.



Inițierea cercetărilor în acest domeniu se localizează în jurul deceniului al șaselea al secolului nostru [39—42].

Reacția de polimerizare, ca metodă de sinteză a polimerilor s-a dezvoltat în ultimul timp prin noi variante avînd la bază polimerizarea monomerilor conținînd tripla legătură [43], dubla legătură carbonilică [44—47], reacția Diels-Alder pentru obținerea polimerilor conținînd cicluri de-a lungul lanțului macromolecular [48—51], care s-a dezvoltat alături de o metodă pusă anterior la punct de către G. B. Butler și colab. [52—54], în sfîrșit M. Szwarc comunică posibilitatea dehidropolimerizării [55].

Un domeniu care a captivat atenția cercetătorilor aproape în aceeași măsură ca cea a obținerii polimerilor stereoregulați a fost acela al sintezei unor polimeri și copolimeri cu proprietăți impuse, prin grefare și bloccopolimerizare. S-au experimentat în acest scop cele mai variate sisteme de lucru (polimer: polimer sau polimer: monomer) și de inițiere a reacției — dirijată fie radicalic fie ionic, o parte dintre compușii rezultați fiind apți pentru producerea lor la scară industrială.

Contribuții de bază la fundamentarea acestui domeniu au adus G. Smets [56, 57], A. Chapiro [58—63], W. F. Watson și colab. [64—66], Z. A. Rogovin [69], iar în țara noastră domeniul a fost abordat și ulterior sistematic dezvoltat de către C. Simionescu și colaboratorii săi [70—72].

Au apărut de asemenea direcții noi în realizarea sintezei compușilor macromoleculari prin policondensare, un merit deosebit în dezvoltarea acestui domeniu revenind lui V. V. Korșac și colab. Sînt de subliniat reacțiile de dehidropolicondensare [73], poliazinare [74—76], polirecombinare [77], policondensare interfacială [78], policiclizare [79], policoordinare [80—84]. În sfîrșit în ultimul timp se discută în literatura de specialitate o nouă posibilitate a acestui procedeu — policondensarea mecanochimică [85—87].

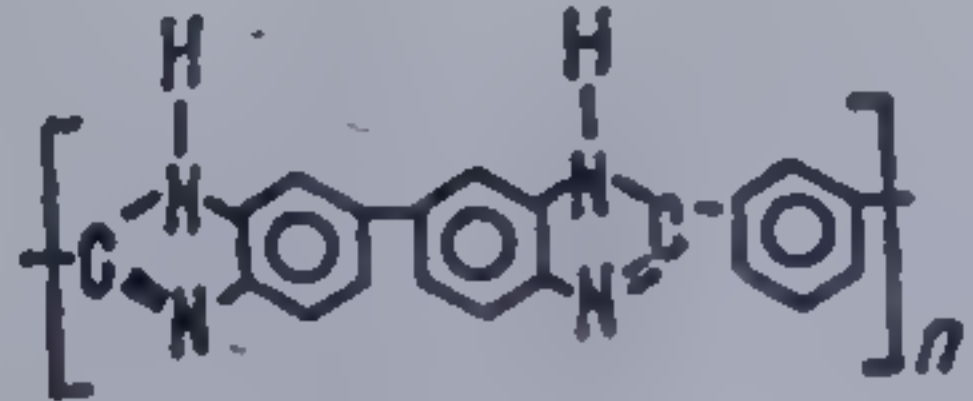
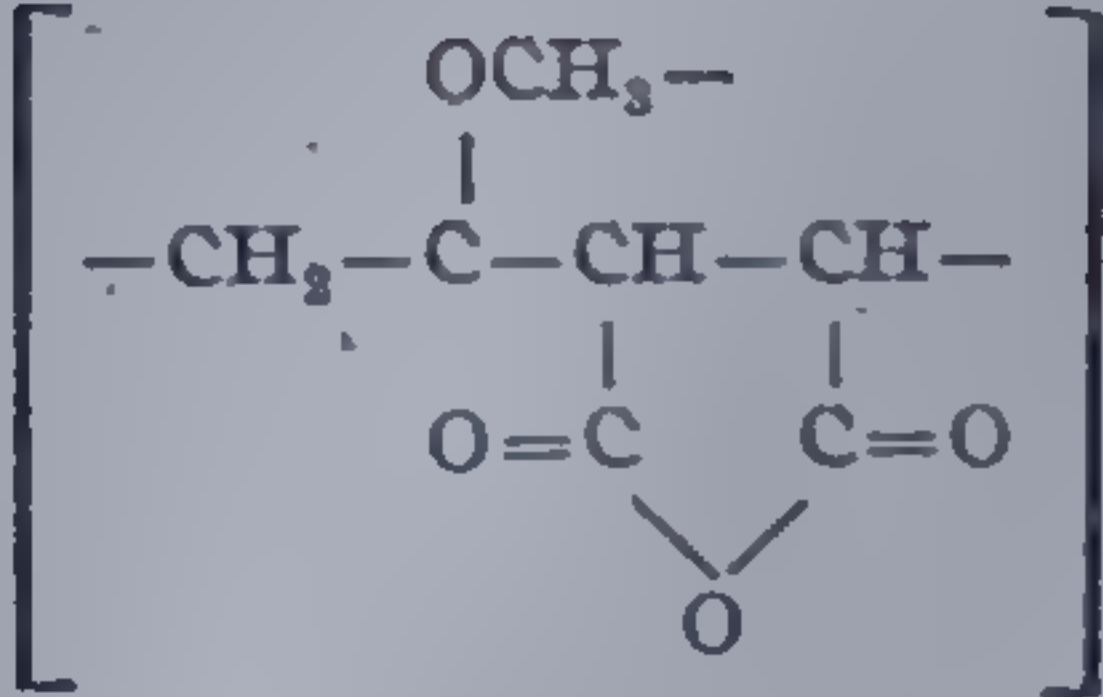
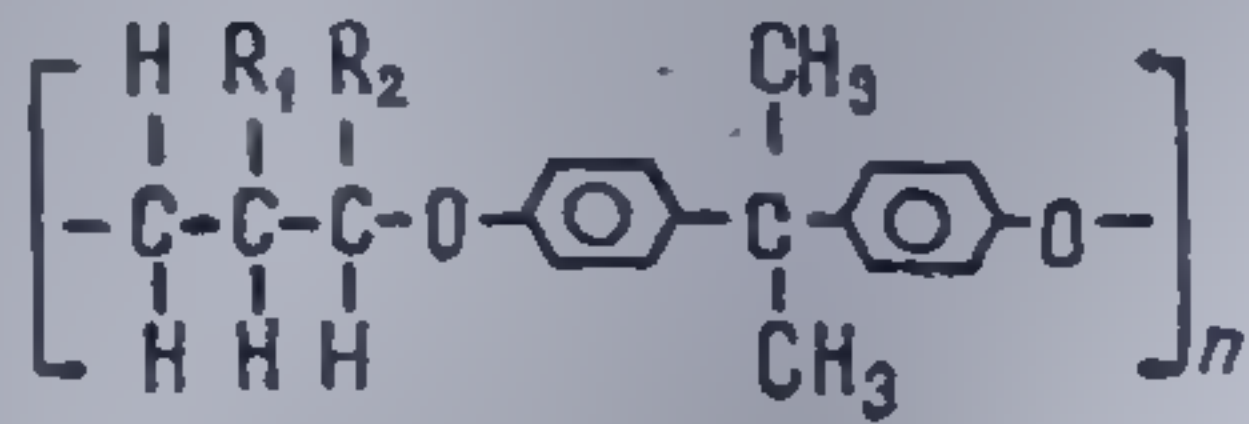
Este de subliniat, că o preocupare în perfecționarea diferitelor metode de sinteză a polimerilor este obținerea lor direct din produse naturale, excluzînd stadiile intermediare impuse de obținerea și purificarea monomerului. Studii recente arată că este în adevăr posibilă o asemenea simplificare, unele laboratoare din lume, lucrînd deja la obținerea polimerilor direct din hidrocarburi sau derivații lor, utilizînd reacții de dehidropolimerizare, dehidropolicondensare sau polirecombinare.

Numeroase noi obiective, probleme nerezolvate, apar în fața chimiei macromoleculare moderne. Astfel dacă timp îndelungat s-a considerat că proprietățile polimerilor sînt exclusiv determinate de compoziția lor chimică, de configurația și dimensiunile macromoleculelor, astăzi literatura de specialitate oferă date convingătoare cu privire la existența unor alți factori, cum ar fi conformația lanțurilor, împachetarea lor, precum și organizarea la nivel supramolecular ce joacă un rol de primă importanță în determinarea proprietăților polimerului și comportarea lor în diferite transformări chimice. Un merit deosebit de a fi descoperit și dezvoltat legătura existentă între organizarea supramoleculară a combinațiilor macromoleculare și proprietăți, revine lui V. A. Karghin.



Tabela 2

## Noi tipuri de polimeri

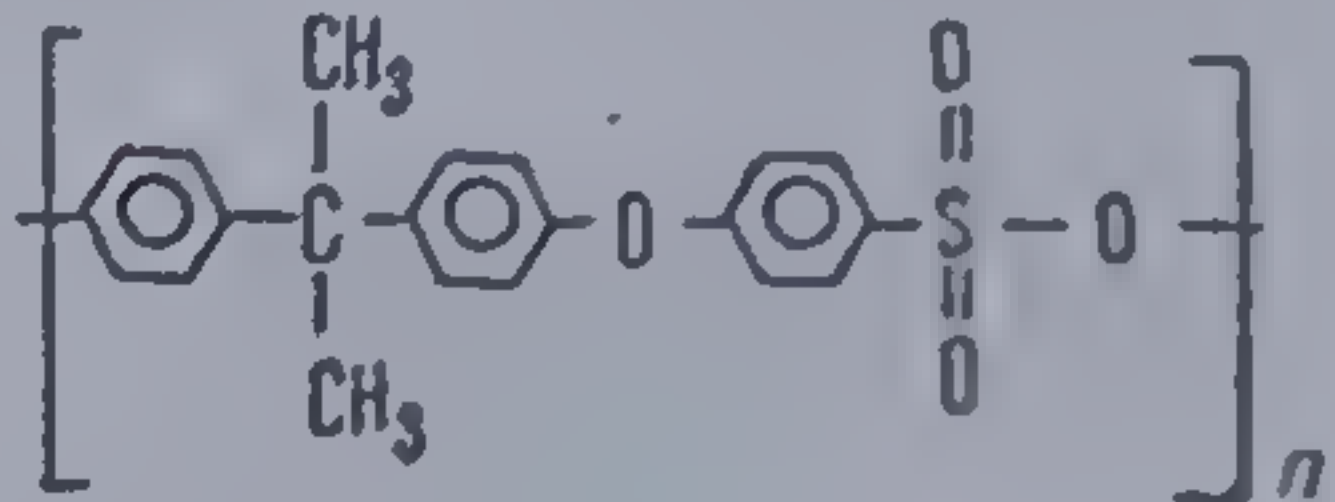
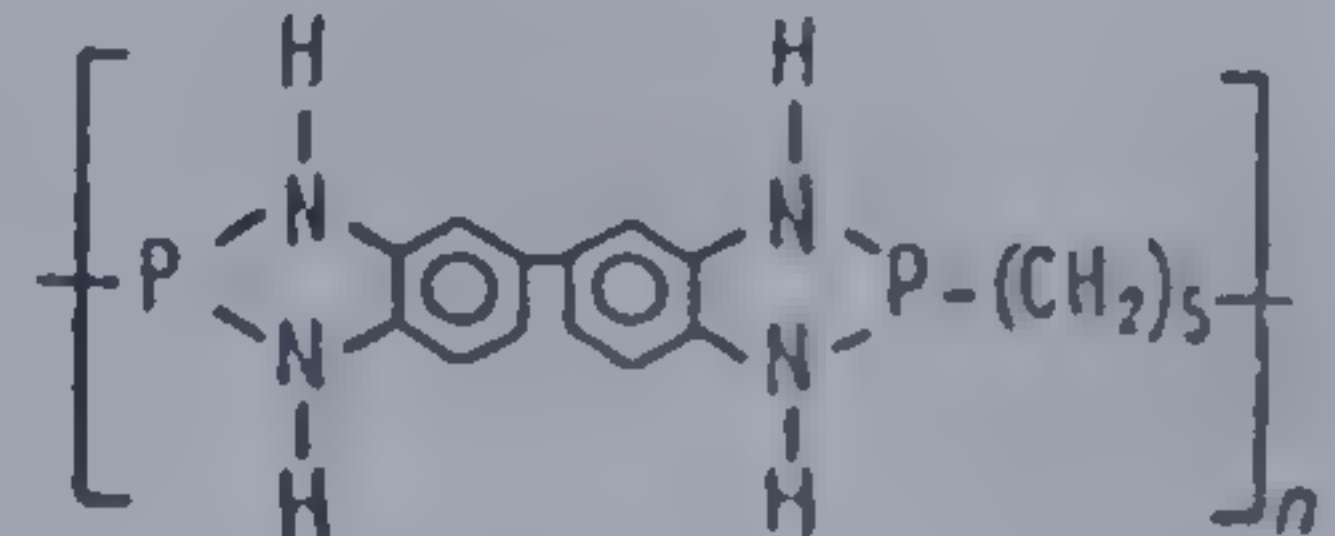
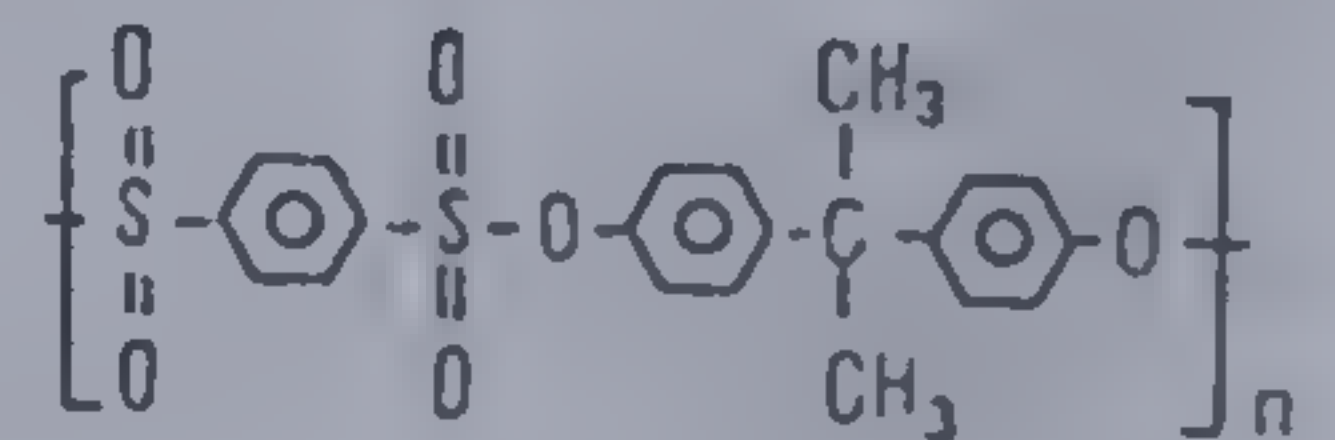
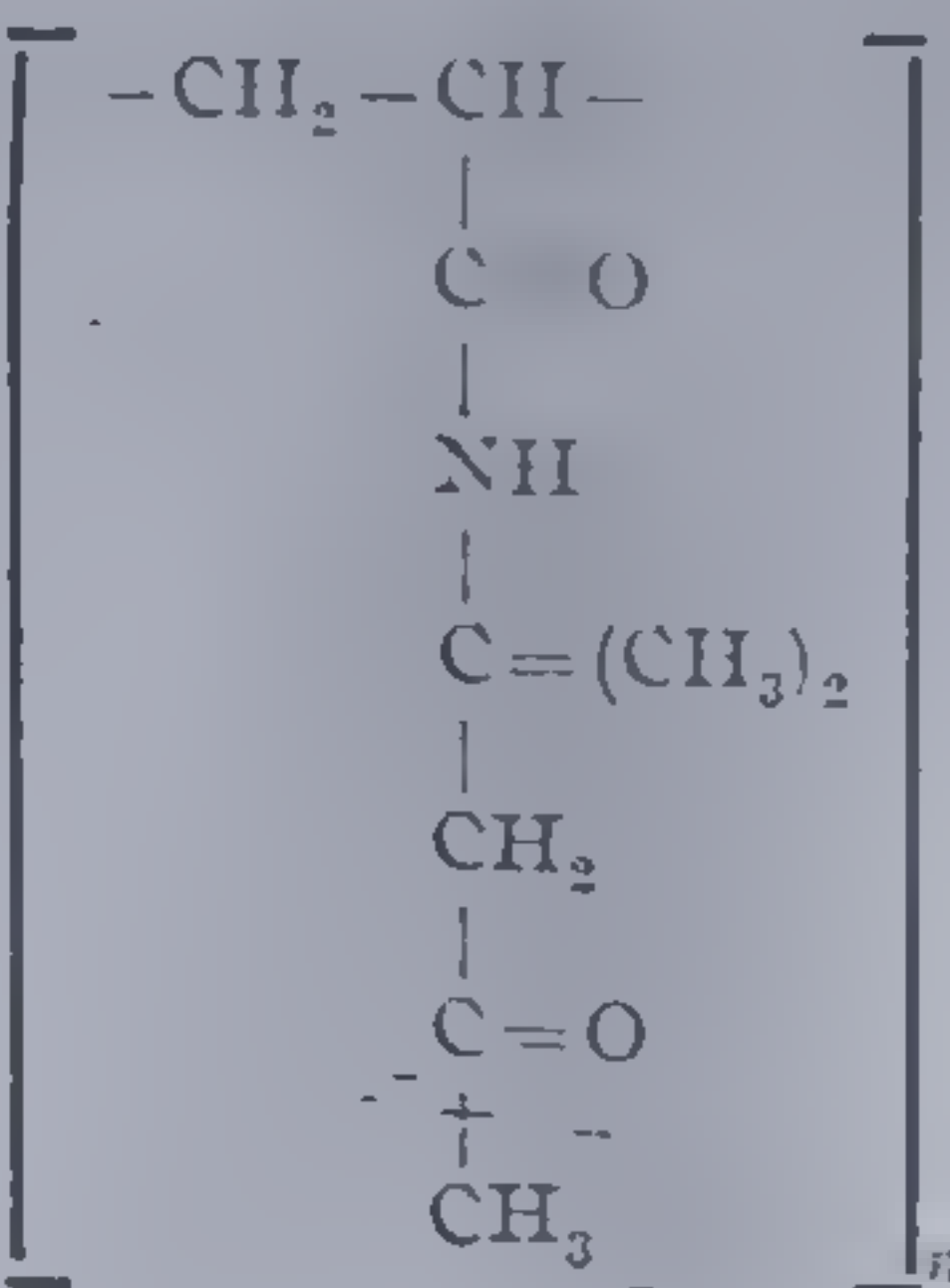
| Anul | Denumirea                   | Unitatea structurală  | Monomerii   | Principalele proprietăți  | Aplicații   | Producător                               | Bibl.         |
|------|-----------------------------|---|---|---|---|--|---------------|
| 1    | 2                           | 3   | 4   | 5   | 6   | 7  | 8             |
| 1955 | Poli(benzimidazoli)         |    | Izoftalat de difenil + 3,3'-diamino benzidină       | Solubili în solvenți puternic polari. Înaltă termostabilitate în absența aerului (450°C)  | Adezivi ce permit lipirea metalelor, fibre textile utilizabile pt. costumele cosmonauților, etc.  | Du Pont S.U.A.                           | [88]          |
| 1959 | Polioxi-fenilene            | $[-C_6H_2(CH_2)_2O-]_n$   | 2,6 dimetil fenol-1 (prin policondensare oxidativă) | Opaci, termoplastici, autoextingibili, nu se aprind prin încălzire; rezistență excepțională la hidroliză. Își păstrează rezistența mecanică nealterată pînă la 200°C                            | Instrumente chirurgicale, izolatoari electrici pentru înaltă frecvență, organe pt. pompe, turbine   | General Electric Co S.U.A.               | Citat în [89] |
| 1961 | Polimeri cu nucleu furanice |  | Metil vinil eter + anhidridă maleică                | Prezintă proprietăți coloid-protectoare. Prin hidroliză și esterificarea uneia dintre grupele acide rezultă un poliester utilizabil în cosmetică, ca adeziv, ca agent de finisare textilă, etc. | În industria fotografică, cerneluri pt. imprimare. Prin reticulare cu agenți polifuncționali dă rășini anticorozive și lianți pt. materiale ceramice. | General Anilin & Film Co New-York S.U.A. | [90]          |
| 1962 | Polimeri fenoxi             |  | Epiclorhidrine + polifenoli                         | $n \approx 100$ ; Polimeri termoplastici duri, rigizi, insensibili la îmbătrânire. Se reticulează cu izocianati la temperatura ambiantă, sau cu melamină la temperatură ridicată                | Confecționarea buteliilor nedeformabile, captușirea aparaturii chimice, ambalaje, adezivi, cleiuri  | Union Carbide S.U.A.                     | Citat în [89] |



|              |                                 |   |  |   |  |   |               |
|--------------|---------------------------------|---|--|---|--|---|---------------|
| 1963         | Polimetilen-glutaronitrili      | $\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$   | Dimerul acrilonitrilului (M.G.N.)                                      | Prin modificarea fibrelor acrilice cu M.G.N. acestea se pot fila din topitură, prin copolimerizare cu butadiena rezultă un elastomer rezistent la uleiuri și cu flexibilitate ridicată  | Modificarea fibrelor acrilice  | U.S.Ind. Chemical (Division of National Distillers)                   | [91, 92]      |
| 1963         | Poliimide                       | $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{N} \diagdown \quad \diagup \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$                                 | Dianhidrida unui acid aromatic tetrabazic + diamină aromatică          | Infuzibile și insolubile. Excepțională rezistență la căldură (260° în servicii continue și 450° la durate mici). Tenacitate, flexibilitate, rezistență la șoc foarte ridicată. Nu sunt atacate de solvenți organici și acizi. Proprietăți dielectrice | Aplicații în domeniul spațial, izolanți pt. bobinaje electrice. Prin încălzire la 850° devine un bun semiconductor.        | Du Pont Wilmington (Del) General Electric, Amoco, Westinghouse S.U.A. | Citat în [89] |
| 1964<br>1965 | Poli (cloreteri)                | $\left[ \begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C---CH---O---} \\   \\ \text{CH}_2\text{---Cl} \end{array} \right]_n$   | Epiclorhidrina propilen-glicolului                                     | Elastomeri rezistenți la acțiunea căldurii, oxigenului, ozonului.   | Confecționarea pieselor auto, pentru nave cosmice, avioane. Adezivi, izolați pt. cabluri.                                  | Hercule Powder Co Wilmington (Del) S.U.A.                             | [93]          |
| 1965         | Poliamidă-zopirone (polipirone) | $\left[ \begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C---CH---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \\   \\ \text{CH}_2\text{---Cl} \end{array} \right]_n$   | Epiclorhidrină + epoxidul etenei sau propenei                          | Flexibilitate ridicată, suplețe. Insolubili în uleiuri, rezistenți la abraziune.  | Adezivi, filme, obiecte termorezistente (500°C) sau la durate mici (10000°C). Izolații termice la aparate de zbor spațial. | —   | [94]          |
| 1965         | Poliamidă-zopirone (polipirone) | $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ | Dianhidrida piromelitică + tetramine aromatice simetrice               | Termostabilitate apreciabilă (500°C). Rezistivitate electrică: $4 \cdot 10^{-12}$ ohm/cm  |  |   |               |
|              |                                 | $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ | Dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic + poliamină diaromatică | Cea mai înaltă rezistență la radiații comparativ cu toți polimerii cunoscuți (10000 megarad; poliesterii: 200 megarad)  |  |   |               |



Tabela 2 (continuare)

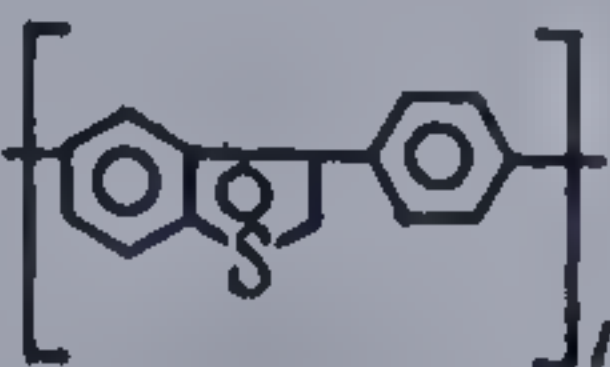
| Anul | Denumirea                   | Unitatea structurală  | Monomerii   | Principalele proprietăți  | Aplicații  | Producător                   | Bibl.         |
|------|-----------------------------|---|---|---|--|------------------------------|---------------|
| 1    | 2                           | 3   | 4   | 5   | 6  | 7                            | 8             |
| 1965 | Polisulfone                 |    | pp'diclorofenilen sulfonă + bis-fenol A.            | Termostabili, rezistenți la oxidare, la radiații ionizante, la acțiunea hidrocarburilor aromatice, se autosting                     | Piese auto, foi și filme, fire și cabluri izolatoare, piese pentru circuitele calculatoarelor electrice                                    | Union Carbide S.U.A.         | Citat în [89] |
| 1966 | Poli(benzofosfolimida-zoli) |    | 3,3'-diamino benzidină + acizi di-sau polifosforici | Termostabili, solubili în solvenți puternic polari.   | Filme și fibre pt. țesături speciale   | U.R.S.S.                     | [96]          |
| 1966 | Polisulfonați               |   | Disulfoclorură aromatică + bis-fenol A              | Polimeri rigizi, strălucitori, transparenți. Mai rezistenți la hidroliză și aminoliză decât policarbonații                          | Filme, fibre textile   | Borg-Warnet S.U.A.           | [95]          |
| 1966 | Poli(diacetonacrilamida)    |  | Diacetonacrilamida                                  | Rezistență remarcabilă la raze UV. Filme prezintă înaltă permeabilitate la gaze și vapori. Insolubil în apă dar se umflă ușor în ea | Membrane permeabile la vapori, site reticulare, agent. de floculare a apelor uzate, utilizări în industria hirtiei și de finisare textilă. | Lubrizol Corp Cleveland Ohio | [89]          |



|      |   |  |                                  |   |  |                |      |
|------|---|--|----------------------------------|---|--|----------------|------|
| 1966 | Polimeri cu heterocicli:<br>Poli(fenilen-1-oxo-3,4 diazoli) | $\left[ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N}-\text{N} \end{array} -\text{C}- \right]_n$   | Hidrazide<br>biscloruri<br>acide | Rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate (400°, 500°). Rezistență la oxidare, radiații $\gamma$ și UV | Confecționarea organelor pt. aparatele de zbor interplanetar; filtrelor industriale pt. gaze corosive, căptușirea aparaturii chimice | Du Pont S.U.A. | [89] |
|      | Poli(fenilen 1-tia-3,4-diazoli)                             | $\left[ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N}-\text{N} \end{array} -\text{C}- \right]_n$   |                                  |   |  |                |      |
|      | Poli(fenilen-triazoli)                                      | $\left[ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N}-\text{N} \end{array} -\text{C}- \right]_n$   |                                  |   |  |                |      |
|      | Copolimerii amidelor ciclice                                | $\left[ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N}-\text{N} \end{array} -\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$ |                                  |   |  |                |      |
| 1967 | Polimeri carboran-siloxanici                                | $\left[ \begin{array}{c} \text{R}- \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \text{H}_{10} \end{array} \right]_n$                     |                                  | Polimeri termostabili, cu proprietăți dielectrice, rezistență mecanică ridicată, aderă la sticlă, lemn, metale.   |  | U.R.S.S.       | [97] |



Tabela 2 (continuare)

| Anul | Denumirea                    | Unitatea structurală  | Monomerii  | Principalele proprietăți | Aplicații | Producător                               | Bibl. |
|------|------------------------------|---|--|--------------------------|-----------|--|-------|
| 1    | 2                            | 3   | 4  | 5                        | 6         | 7  | 8     |
| 1968 | Poli(ceto-sulfuri)           | $\left[ -\text{S}-\text{Ar}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2- \right]_n$<br>   | Di- $\alpha$ -halogenmetil-cetone + ditiofenoli<br><br>Rezultă prin dehidrociclizarea poli(cetosulfurilor) | Înaltă termostabilitate  | —         | U.R.S.S. (obținuți în fază de laborator) | [98]  |
| 1968 | Poliamine cu triple legături | $\left[ -\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \right]_n$<br>$\left[ \begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$<br>$\left[ \begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$ | 1,4 diclor butin-2 + anilină, $\alpha$ -naftilamină, p-fenilendiamină, benzidină                           | —                        | —         | U.R.S.S. (obținuți în fază de laborator) | [99]  |



|      |   |   |  |  |       |   |   |               |
|------|---|---|--|--|-------|---|---|---------------|
| 1969 | Polimer<br>mixt poli-<br>ester poli-<br>amidic            | $\left[ -(\text{CH}_2)_2 - \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_r - \text{NH} - \right]_n$   | Poli(etilen-<br>tereftalat<br>+ diamine<br>prin poli-<br>condensare<br>mecano-<br>chimică  | Termostabili,<br>conductor   | semi- | — | R.S.R.<br>(obținuți<br>în fază<br>de labo-<br>rator)  | [100]         |
| 1969 | Polimer,<br>vinilici pe<br>bază de<br>acizi nu-<br>cleici | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right]_n$ | Hipoxanti-<br>nă + car-<br>bonat<br>de etilen →<br>9 (2 hidro-<br>xietil) hi-<br>poxantină<br>+ clorură<br>de metacril<br>→ 9-(2'me-<br>tacriloxie-<br>til) hipo-<br>xantină | —  | —     | — | Japonia<br>(obținuți<br>în fază<br>de labo-<br>rator) | [101,<br>102] |
|      |   | $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\   \\ \text{N} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{N} \end{array} \right]_n$   | 9-vinilade-<br>nină  | Poli(9-viniladenina)<br>în prezența sol. apoa-<br>se de acid ribonu-<br>cleic dă efect hipo-<br>crom | —     | — | —   |               |
|      |   | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{N} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right]_n$  | 7-vinil teo-<br>filină   | —  | —     | — |   |               |



Sînt încă în discuție numeroase mecanisme ale reacțiilor de sinteză a polimerilor, care perfecționîndu-se oferă noi direcții de lucru și deschid în același timp perspective transpunerii la scară industrială a numeroase procedee oferind tehnicii noi materiale cu proprietăți superioare. Domeniile aplicative la rîndul lor stimulează și intensifică eforturile pentru realizarea de sinteze, avînd drept rezultat noi polimeri carbo- și heterocatenari care să contribuie prin calitățile lor la rezolvarea obiectivelor majore ale secolului nostru.

Considerăm util să încheiem această discuție prin prezentarea cîtorva dintre cele mai noi clase de polimeri, majoritatea lor deja produse la scară industrială, împreună cu proprietățile și domeniile lor de aplicare cele mai semnificative (tabela 2), iar altele ce prezintă deosebită importanță teoretică, deschizînd drumuri noi chimiei macromoleculare [98—102].

În țara noastră, ridicarea chimiei macromoleculare la rang de știință ca și industrializarea produselor oferite de metodele sale, poate fi considerată aproape exclusiv, opera regimului socialist. Pînă în 1944, se produceau doar mici cantități de bachelită, celuloid, galalit, viscoză, în fabrici mici, cu utilaj puțin perfecționat, astfel că în anul 1948, la naționalizarea principalelor mijloace de producție, industria de polimeri era practic inexistentă, iar în învățămînt și cercetare nu existau preocupări consolidate în această direcție.

Analizînd posibilitățile de valorificare a resurselor naturale cel de al VII-lea Congres al P.C.R. a stabilit ca în anul 1960 producția de materiale plastice, fibre și fire sintetice să atingă 16 000—17 000 t. A intrat astfel în funcțiune în anul 1957 o stație semiindustrială pe poli(clorură de vinil) la Combinatul chimic-Tîrnăveni și în 1959 o instalație industrială la Uzina chimică-Turda, ambele utilizînd ca materie primă acetilena din carbid. Congresul al VIII-lea a prevăzut noi măsuri pentru creșterea sectorului de materiale plastice și rășini sintetice, determinînd creșterea producției la peste 75 mii tone în anul 1965.

În această perioadă prin construirea în cadrul grupului industrial de petrochimie-Borzești, a unei instalații de producere a acetilenei prin cracarea gazelor naturale (metan + propan) în arc electric, a fost posibilă lărgirea producției de poli(clorură de vinil), realizîndu-se o instalație de 36 000 t/an. În același timp, la acest combinat a început și fabricarea polistirenului avînd la bază prelucrarea etilbenzenului livrat de rafinăriile din industria petrolului, după un proces tehnologic elaborat de specialiști români. Anul 1965 marchează o nouă realizare de seamă a industriei chimice românești, prin intrarea în funcțiune a instalației de polietilenă de joasă presiune (24 000 t/an) la Combinatul petrochimic-Ploiești, valorificînd superior propanul livrat de Rafinăria-Brazi.

La sfîrșitul anului 1969 încă două mari unități industriale — Combinatul petrochimic-Pitești și Combinatul chimic-Rîmniceu-Vîlcea, aduc anual în circuitul produselor industriale încă 55 000 t polietilenă de joasă presiune și 36 000 t poli(clorură de vinil).

Directivele Congresului al X-lea al P.C.R. prevăd în continuare dezvoltarea susținută a producției de materiale plastice în România: „Va crește



producția de fire și fibre chimice, cu deosebire a celor sintetice. Producția de mase plastice va fi orientată spre realizarea de noi sortimente — polietilenă de joasă presiune, poliesteri și alte rășini sintetice; se va dezvolta în continuare fabricația de policlorură de vinil, polietilenă de înaltă presiune, polistiren și alte materiale pentru înlocuirea metalelor, lemnului și a pielii, precum și pentru satisfacerea nevoilor sporite de ambalaje ale economiei. În industria cauciucului sintetic, producția va trebui să sporească în special pe seama însușirii în fabricație a unor noi sortimente, cu caracteristici superioare, destinate să înlocuiască în proporție însemnată consumul de cauciuc natural.” Ritmul de creștere a producției de polimeri în perioadele 1966—1970 și 1971—1975 este superior celui estimat pe plan mondial (tabela 3).

Tabela 3

Ritmul dezvoltării producției de polimeri în perioada 1960—1975 [104]

| Nivelul de producție | Producția realizată,<br>mii t |        | Producția estimată,<br>mii t |        | 1970—65 | 1975/70 |
|----------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|--------|---------|---------|
|                      | 1960                          | 1965   | 1970                         | 1975   |         |         |
| Mondial              | 6 700                         | 13 000 | 23 000                       | 39 000 | 1,76    | 1,7     |
| Franța               | 344                           | 677    | 1 500                        | —      | 2,21    | —       |
| R. S. România        | 12,4                          | 76     | 210                          | 440    | 2,76    | 2,10    |

În procesul dezvoltării producției de polimeri în țara noastră s-a ținut seama atât de cerințele interne cât și de tendințele existente pe plan mondial construindu-se capacități pentru fabricarea poli(clorurii de vinil), polistirenului, polietilenei de joasă presiune, aminoplastelor, care au cele mai largi utilizări în industria ambalajelor, tehnologiei construcțiilor, industriei constructoare de mașini, electrotehnică, agricultură, etc.

Nivelul producției mondiale și în țara noastră în anii 1965—1970 la o serie de produse ale acestui sector rezultă din tabela 4.

Alături de capacitățile de producție, realizând sinteza polimerilor, s-a dezvoltat și industria prelucrătoare, care acoperă principalele procedee cunoscute (injecție, extrudare, suflare, vacuumare, calandrare, spumare). Capacitatea de prelucrare totală crește de la 55 000 t în anul 1965 la 110 000 t în 1970.

Extinderea în domeniile cele mai variate a polimerilor sub formă de rășini, sau de produse prelucrate este determinată de considerente de ordin tehnic și economic printre care: greutatea lor specifică mică (0,94—1,6, față de 11,3 la plumb, 8,9 la cupru, 7,8 la fier și 2,7 la aluminiu), se prelucerează mai ușor decât metalele, au proprietăți electroizolante superioare, nu se oxidează, unele sînt transparente, rezistă la agenți chimici și au o bază de materii prime accesibilă. Cîteva concluzii cu privire la eficiența economică a unor produse prelucrate din mase plastice rezultă din tabela 5.



Tabela 4

Nivelul producției mondiale și în țara noastră (în mii tone) în câteva materiale polimerice principale, în perioada 1965/1970 [104]

| Denumirea                       | Anul | Total mondial | S.U.A. | Japonia | Italia | Franța | R. S. România |
|---------------------------------|------|---------------|--------|---------|--------|--------|---------------|
| PVC                             | 1965 | 3 000         | 932    | 484     | 325    | 215    | —             |
|                                 | 1970 | 5 200         | 1 500  | —       | —      | 420    | 78            |
| Polietilenă de joasă densitate  | 1965 | 2 200         | 1 000  | 300     | 143    | 100    | —             |
|                                 | 1970 | 5 000         | 1 700  | 540     | 350    | 240    | 72            |
| Polistiren și copolimeri        | 1965 | 1 700         | 900    | 125     | 91     | 82     | —             |
|                                 | 1970 | 2 800         | —      | —       | —      | —      | 10            |
| Polietilenă de înaltă densitate | 1965 | 685           | 350    | 82      | 17     | 12     | —             |
|                                 | 1970 | 1 620         | 513    | —       | 80     | 35     | —             |
| Polipropilenă                   | 1965 | 310           | 168    | 58      | 28     | 6      | —             |
|                                 | 1970 | 1 780         | —      | —       | —      | —      | —             |
| Poliesteri                      | 1965 | 1 400         | 173    | 38      | 25     | 25     | —             |
|                                 | 1970 | 2 100         | —      | —       | —      | —      | 3             |
| Poliacrilati                    | 1965 | 400           | 110    | 12      | —      | 3,5    | 0,4           |
|                                 | 1970 | 1 100         | —      | —       | —      | —      | 0,5           |
| Aminoplaste                     | 1965 | 2 500         | 690    | 324     | —      | 140    | —             |
|                                 | 1970 | 3 400         | —      | —       | —      | —      | 40            |

Tabela 5

Eficiența economică a câtorva produse prelucrate din mase plastice [105]

| Destinația  | Materiale utilizate                       | Timp de prod. min/buc | Economii rezultate din utilizarea unei tone de material plastic |              |                  |
|---|---|-----------------------|---|--------------|------------------|
|   |   |                       | Material plastic kg   | Ore de muncă | Nr. de muncitori |
| Diferite piese pentru telefoane<br>Piese pentru apometre<br>Găleți de apă | în trecut: bronz                          | 0,025                 | 26  | —            | —                |
|   | în prezent: poliamide                     | 0,0055                | 1,5   | 14 745       | 31               |
|   | în trecut: alamă                          | 0,5                   | 320   | —            | —                |
|   | în prezent: poliamide                     | 0,09                  | 3   | 5 500        | 24               |
| Recipiente pentru transportul berii                                       | în trecut: tablă emailată                 | 1,3                   | 9,0   | —            | —                |
|   | în prezent: polietilenă de mare densitate | 0,57                  | 1,5   | 1 754        | 0,09             |
|   | în trecut: tablă zincată                  | 4,28                  | 20,0  | —            | —                |
|   | în prezent: polietilenă de mare densitate | 1,9                   | 4,0   | 1 251        | 0,06             |



Dezvoltarea deosebită pe care a parcurs-o într-un timp scurt industria polimerilor în țara noastră și atenția ce i se acordă rezultă concludent din analiza datelor cuprinse în tabela 6 .

Tabela 6

Dezvoltarea producției de mase plastice, rășini sintetice, fire și fibre chimice în R. S. România în perioada 1938/1975 [106]

|  | 1938 | 1950 | 1955 | 1960 | 1965     | 1970    | 1975      |
|--|------|------|------|------|----------|---------|-----------|
| Materiale plastice și rășini sintetice | —    | 100% | 294% | 345% | 210 ori  | 631 ori | 1 200 ori |
| Fibre și fire chimice                  | 100% | 268% | 308% | 408% | 24,6 ori | 89 ori  | 153 ori   |

Alături de această efervescentă dezvoltare a producției industriale, în anii puterii populare, institutele Academiei Române ale Ministerului Industriei Chimice, unitățile învățământului chimic superior, s-au consolidat ca puternice centre științifice, care au promovat în ultimii 25 de ani cercetări de înalt nivel teoretic și aplicativ în domeniul chimiei compușilor macromoleculari. Este meritul Partidului Comunist Român și conducerii noastre de stat de a fi înțeles că această ramură a chimiei, chimia polimerilor se plasează în frontul științelor chimice moderne și de a-i fi acordat toată atenția pentru ca succesele sale să se situeze la înalta cotă cu care participă în etapa actuală la progresul general al României Socialiste.



# 3

## OBIECT, NOȚIUNI, NOTAȚII

### 3.1. OBIECTUL CHIMIEI MACROMOLECULARE

*Chimia macromoleculară în accepțiunea modernă și în același timp cea mai largă, studiază compușii organici, anorganici și micști (elementorganici) a căror masă moleculară depășește valoarea  $10^4$  [107]. Asemenea combinații sînt formate din macromolecule sau macroioni. Macroionii, cunoscuți și sub denumirea de polielectroliți se constituie la rîndul lor din particule macrocationice, macroanionice sau macroamfolute, conținînd contraioni mono-, bi-sau polivalenți.*

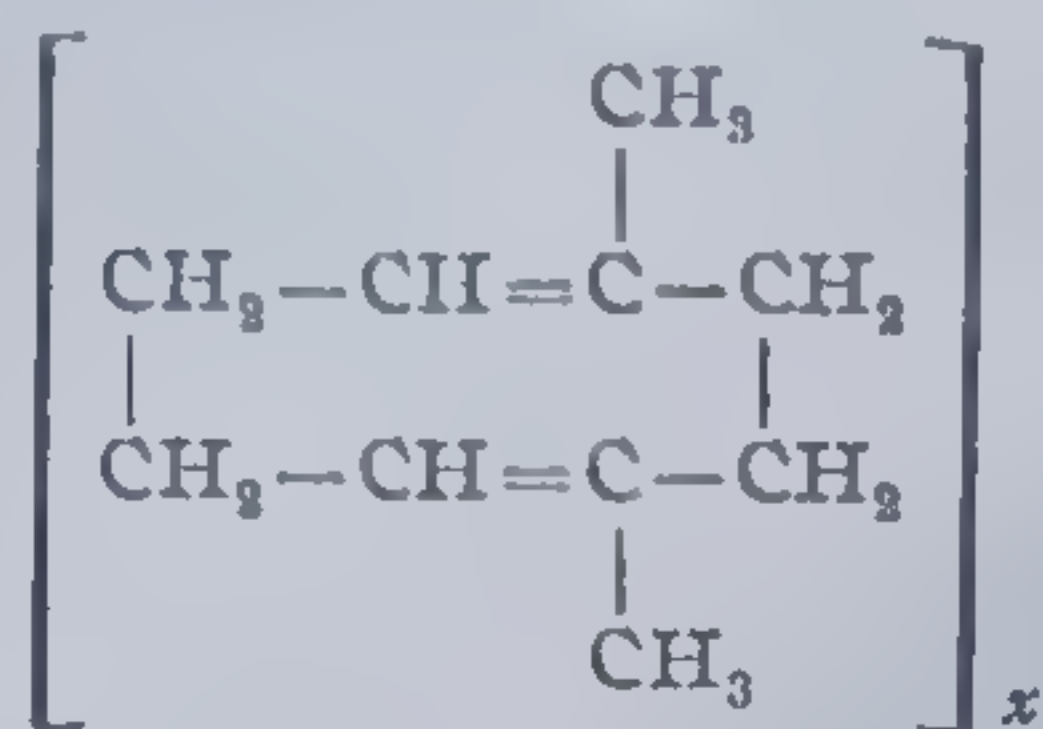
Noțiunea de macromoleculă, după vii și pasionate discuții, s-a impus de 4 decenii în acest domeniu de specialitate, învingînd vechea concepție a micelilor, ca elemente constitutive fundamentale ale structurilor polimere, apărută timp îndelungat de creatorii și discipolii săi. Este meritul lui H e r m a n n S t a u d i n g e r, care în 1922, i-a precizat conținutul și conferit sensul actual, deși intuitiv, ideea înlănțuirilor atomice de mare lungime a fost sesizată anterior.

Prima probă a existenței unor molecule organice de mari dimensiuni, a fost furnizată de F. M. R a o u l t și J. H. V a n ' t H o f f [108, 109], care au efectuat determinări de mase moleculare pe cale crioscopică la cauciuc, amidon și nitroceluloză, găsind valori ce variau între 10 000—40 000. Chimistii timpului au refuzat însă să aprecieze și să accepte această nouă idee, care pusă între coordonatele teoretice caracterizînd substanțele coloidale nu dădea satisfacții. În concluzie s-a spus că „soluția lui F. M. R a o u l t nu se poate aplica substanțelor în stare coloidală”.

În perioada 1890—1910 ideea complexilor moleculari a fost în genere acceptată și utilizată la explicarea structurilor polimere încercîndu-se includerea lor în categoria agregatelor fizice din molecule mici, sugerîndu-se chiar ideea polimerizării. Astfel cauciucul era privit ca un compus alcătuit din secvențe scurte izoprenice, sau rezultînd prin înlănțuiri ciclice. Structura însăși a izoprenului s-a cunoscut în această etapă, el fiind izolat în 1860 prin piroliza cauciucului natural. Confuzia generală, se datora însă imposibilității demonstrării existenței grupelor finale în macromoleculele studiate, impunînd din această cauză, în mod cronat, ideea structurii ciclice a catenelor de cauciuc, avînd drept verigă de bază ciclooctadiena. În concepția



timpului numeroase asemenea cicluri se reuniau prin asociații moleculare conducând la substanțe coloidale, de forma :



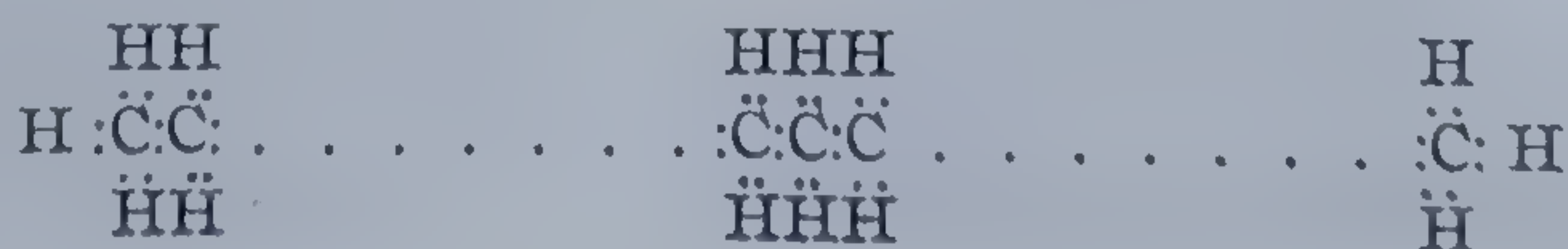
În același timp, mai existau și alte reprezentări, mai mult sau mai puțin corecte (cu caracter de ipoteză), ale înlanțuirilor atomice lungi ca în cazul poli(etilenglicolului) ( $n = 6$ ) (1860) sau poli(acidului metacrilic) (1880). H. S t a u d i n g e r a formulat însă pentru prima dată bazele fizico-chimice ale noțiunii de macromoleculă, demonstrându-i caracterul general.

Noțiunea de micelă acceptată anterior în domeniul chimiei macromoleculare prezenta dificultăți. Ea impunea distincția dintre legăturile homeopolare calificate ca principale, ce reunesc atomii unei molecule sau ale unui ion complex, de cele denumite secundare, a căror natură rămânea nedeterminată, legând relativ puternic moleculele în interiorul miclei ; în sfârșit mai interveneau interacțiunile slabe asigurând coeziunea micelilor în substanța solidă. Asocierea moleculară explicabilă în cazul săpunurilor prin polaritatea puternică tipică pentru anionii acizilor grași, nu este justificată la moleculele nepolare, sau slab polare de natura cauciucului sau celulozei. Nu se puteau face diferențieri între interacțiunile intra și intermicelare.

Acceptarea caracterului macromolecular al înlanțuirilor atomice lungi deja cunoscute elimina toate aceste dificultăți. Ea aducea chimiei polimerilor o unitate de concepție, amplu verificată astăzi. Pentru a demonstra realitatea noțiunii de macromoleculă H. S t a u d i n g e r, ia ca bază continuitatea proprietăților și structurii, care se manifestă într-o serie homoloagă de polimeri liniari, plecând de la termenii micromoleculari către cei macromoleculari. Lucrările sale se referă mai ales la poli(oximetilene), polimeri liniari ai aldehidei formice ce pot fi preparați cu grade de polimerizare eşalonate între câteva unități și cele de ordinul miilor, determinabile prin numărul funcțiunilor terminale, ușor dozabile :



Pe măsura creșterii gradului de polimerizare se constată variația continuă a proprietăților fizice, astfel : temperatura de topire se ridică, tinzând către o limită, solubilitatea scade, caracterul coloidal care nu există la termenii mici, devine vizibil. Aceste observații sînt ulterior verificate pentru numeroase alte serii homoloage, finalizate prin compuși macromoleculari. Concludente sînt astfel rezultatele obținute în seria parafinelor, care începînd cu metanul, se dezvoltă pînă la termeni macromoleculari, rezultați prin polimerizarea etenei și formați prin înlanțuiri liniare conținînd uneori mai mult de 20 000 grupări metilenice.





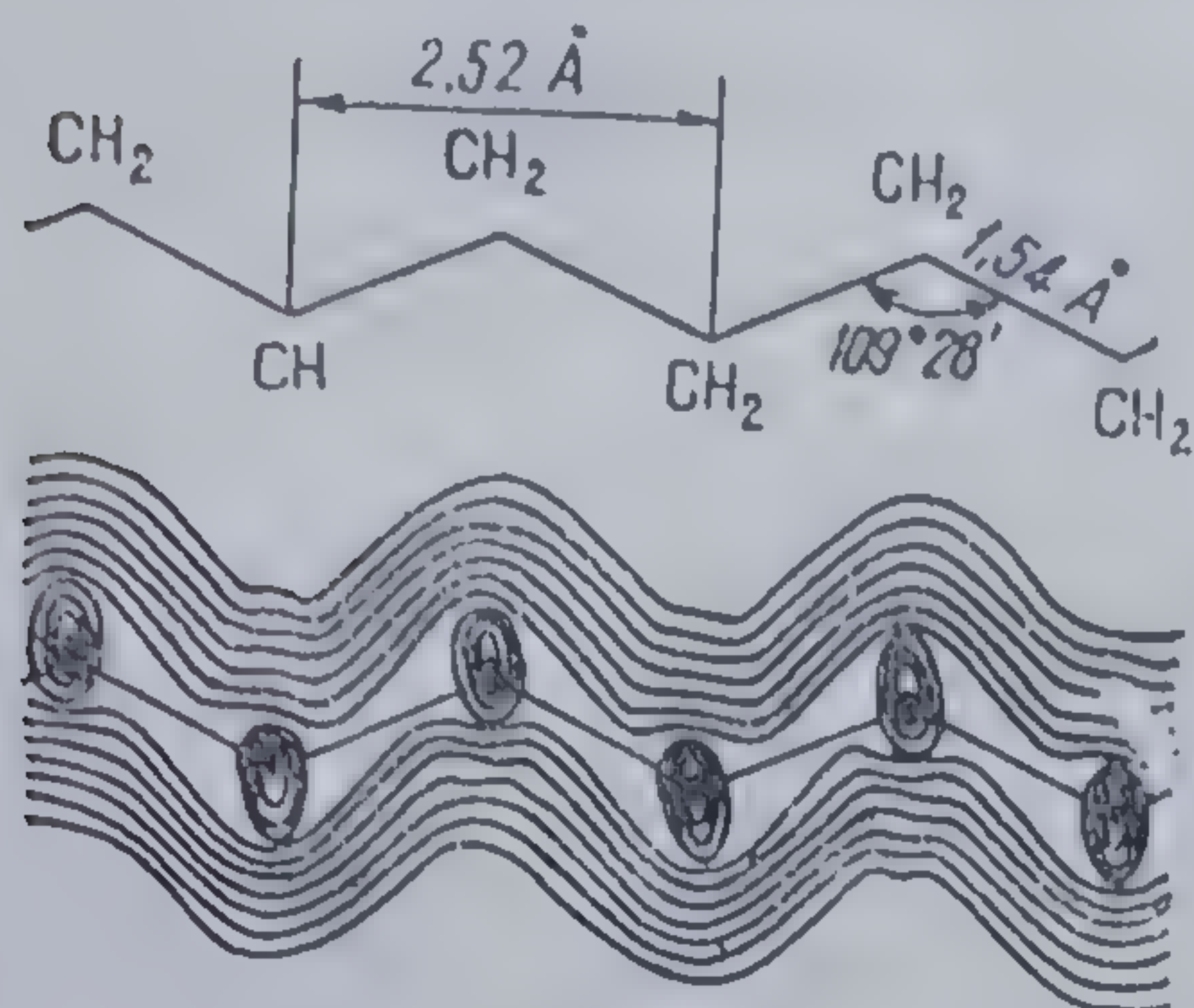


Fig. 1 Redistribuirea densității electronice în polimetilene [112]

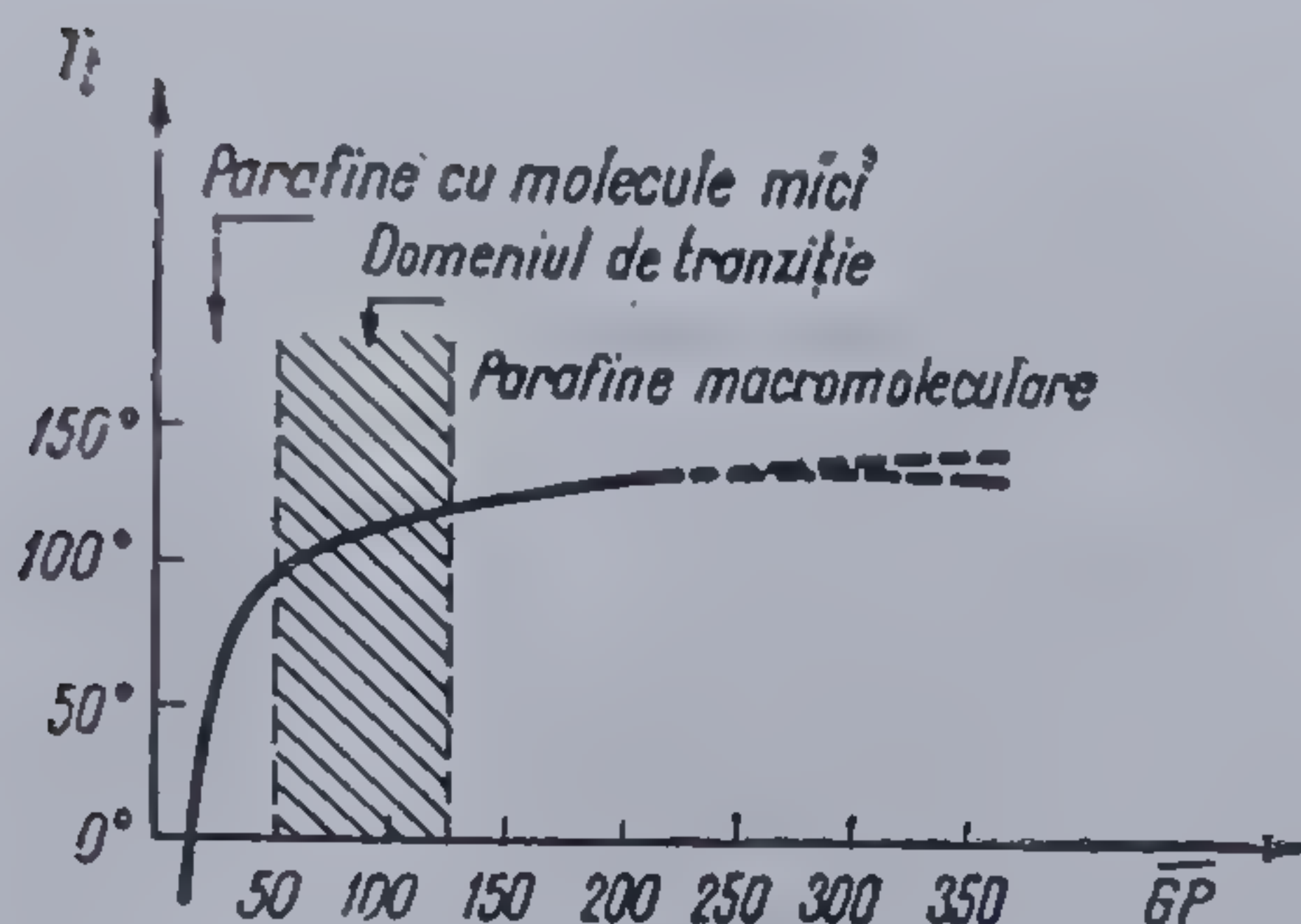


Fig. 2 Variația temperaturii de topire a parafinelor normale  $(CH_2)_n$  în funcție de gradul de polimerizare [112]

Variația continuă a proprietăților fizice pe măsura modificării numărului de atomi ce intră în alcătuirea moleculei, dă posibilitatea delimitării domeniului micro-de cel macromolecular, cu sublinierea că trecerea nu se face brusc, ci treptat o clasă trece în cealaltă.

Prima caracteristică cu totul specifică substanțelor macromoleculare este masa lor moleculară. La substanțele constituite din molecule mici, aceasta este o constantă care caracterizează individualitatea combinației chimice. Modificarea masei moleculare în aceste condiții, marchează întotdeauna schimbări calitative, treceri la noi substanțe, însoțite firesc de transformarea sensibilă a proprietăților. Prin trecerea de la un reprezentant al seriei la altul, modificând deci masa moleculară, proprietățile fizice ale substanțelor obținute se schimbă în așa măsură, încât ele pot constitui criterii de caracterizare a fiecărui homolog și în același timp de delimitare a combinațiilor micro-de cele macromoleculare.

Modificarea proprietăților fizice în limitele unei serii homoloage, este determinată de fapt de raportul a doi parametri structurali fundamentali

Prin difracția razelor X, determinând redistribuirea densității electronice în domeniile cristaline, s-a putut dovedi pentru întreg intervalul masei moleculare acoperind seria homoloagă a polimetilenelor, continuitatea structurii, caracterizată prin existența atomilor de carbon, uniți covalent prin legături de  $1,54 \text{ \AA}$ , formând unghiuri tetraedrice de  $109^\circ 28'$ , ce imprimă lanțului forma unui zig-zag regulat (fig. 1).

Curba reprezentând temperatura de topire a parafinelor normale crește mai întâi rapid cu numărul atomilor de carbon, apoi se flexionează și se observă la parafinele macromoleculare obținute prin polimerizarea etenei la joasă presiune o temperatură de topire cuprinsă în intervalul  $135-140^\circ$  (fig. 2), ce concordă bine cu cea prevăzută de către K. Meyer și van der Wyk, pentru parafine având grade de polimerizare superioare celui de 1 000, utilizând formula:

$$\frac{1}{T_f} = 2,393 \cdot 10^{-3} + \frac{17,1}{n} \cdot 10^{-3},$$

stabilită pe baza temperaturilor de topire ale parafinelor inferioare.



— diferența homoloagă și masa moleculară a termenului dat. Vom ilustra modul specific în care contribuie acest raport la modificarea continuă a punctului de fierbere, pe măsura creșterii masei moleculare, în aceeași serie a hidrocarburilor parafinice (tabela 7, fig. 3).

Tabela 7

Dependența temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [112]

| Hidrocarbura    | Formula chimică                  | Masa moleculară | Diferența homoloagă raportată la masa moleculară % | Temperatura de fierbere °C | Creșterea temperaturii de fierbere |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|--|----------------------------|------------------------------------|
| Metan           | $\text{CH}_4$                    | 16              | —  | −161,6                     | —                                  |
| Etan            | $\text{C}_2\text{H}_6$           | 30              | 47   | −88,6                      | 73                                 |
| Propan          | $\text{C}_3\text{H}_8$           | 44              | 32   | −42,1                      | 46,5                               |
| n-Butan         | $\text{C}_4\text{H}_{10}$        | 58              | 24   | −0,5                       | 41,6                               |
| n-Pentan        | $\text{C}_5\text{H}_{12}$        | 72              | 20   | −36                        | 36,5                               |
| Gentriacontan   | $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$     | 436             | —  | 302                        | —                                  |
| Dotriacontan    | $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$     | 450             | 3,1  | 310                        | 8                                  |
| Pentatriacontan | $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$     | 492             | —  | 391                        | —                                  |
| Hexatriacontan  | $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$     | 506             | 2,7  | —                          | —                                  |
| Polietilenă     | $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$   | 1 402           | —  | —                          | —                                  |
| Idem            | $\text{C}_{101}\text{H}_{204}$   | 1 416           | 1  | —                          | —                                  |
| Idem            | $\text{C}_{1000}\text{H}_{2002}$ | 14 002          | —  | —                          | —                                  |
| Idem            | $\text{C}_{1001}\text{H}_{2004}$ | 14 016          | 0,1  | —                          | —                                  |

În domeniul compușilor organici, caracterizați prin molecule mici, variația temperaturii de fierbere produsă de introducerea unei grupări metilenice, care asigură trecerea de la primul termen (metan) la următorul, avînd drept rezultat variația masei moleculare cu aproximativ 47% (tabela 7), este însemnată (73°C). Pe măsura creșterii acestuia, contribuția adusă de aceeași grupă la modificarea proprietăților fizice, în speță a punctului de fierbere, se va diminua, așa cum se observă la compararea altor doi termeni succesivi superiori conținînd de exemplu 31 și 32 atomi de carbon (gentriacontan și dotriacontan), ce diferă tot printr-o grupare  $-\text{CH}_2-$ , care de data aceasta produce o variație a masei moleculare doar de 3,1% și în consecință punctele de fierbere diferă doar cu 8°C. Mai departe, în cazul unei polietilene avînd o masă moleculară de 1 400,

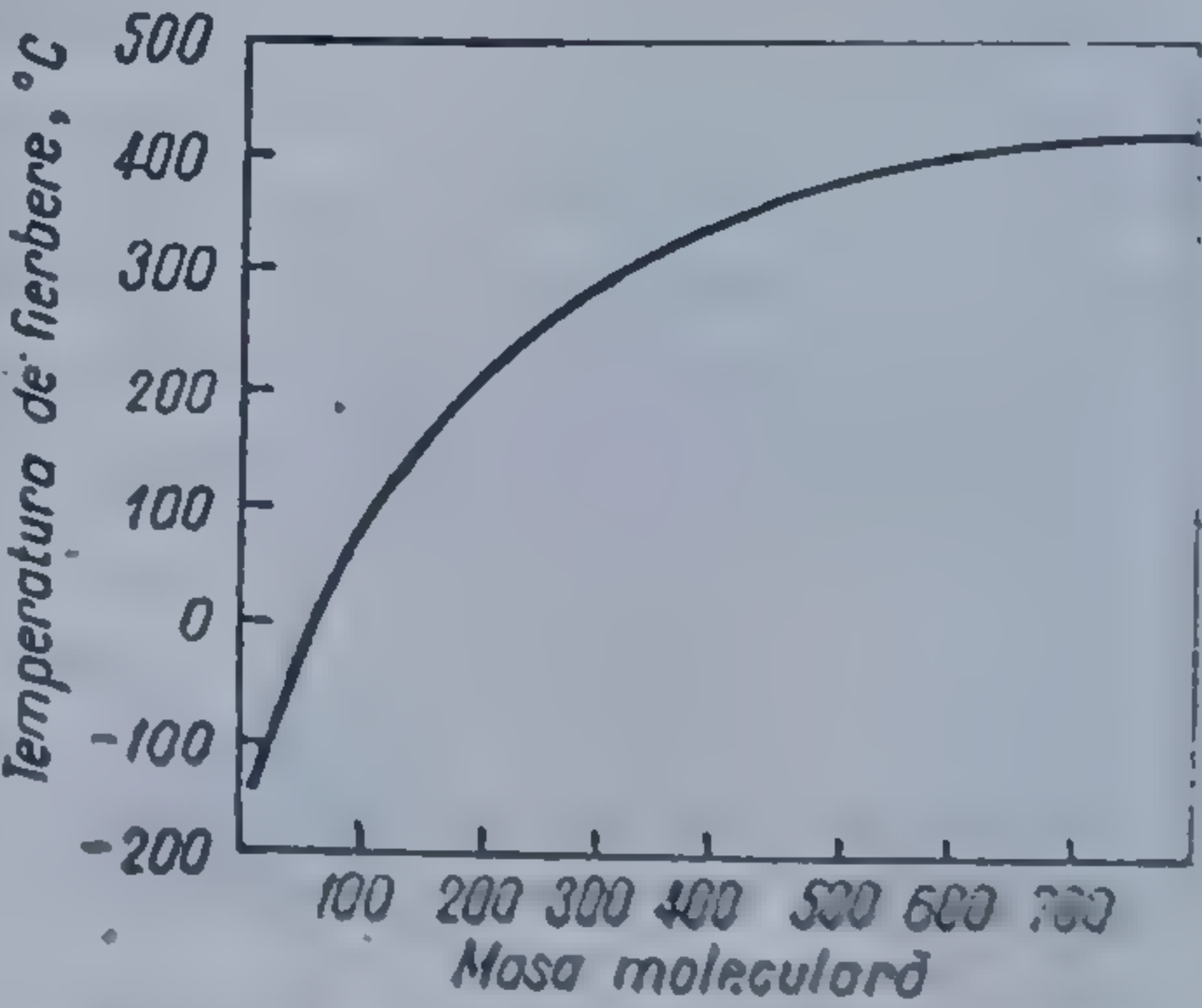


Fig. 3 Dependența temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [113]



influența procentuală a diferenței homoloage este doar 1%, pentru lanțuri de 10 ori mai lungi trece sub 0,1%, fiind cu totul neglijabilă în privința modificării punctului de fierbere.

Astfel contribuția procentuală a raportului diferență homoloagă/masă moleculară devine un criteriu pentru delimitarea domeniului micro- de cel macromolecular. Se atribuie caracter macromolecular unei substanțe la care adăugarea unei singure unități structurale nu produce modificarea sensibilă a proprietăților fizice, mai ales a celor visco-elastice. Deci de la o valoare determinată a masei moleculare termenii seriei homoloage își pierd individualitatea, iar noțiunea de serie polimer-homoloagă nu are sens. Aceleași concluzii rezultă de altfel și urmărind variația temperaturii de topire cu gradul de polimerizare (fig. 2), segmentul ascendent al curbei corespunzând compușilor micromoleculari, cel de tranziție oligomerilor, iar partea la care nu se mai constată modificarea sensibilă a temperaturii de topire, definește domeniul macromolecular.

Este de asemenea interesant de subliniat, că la compușii macromoleculari, unele proprietăți nu mai sînt nete, ceea ce se evidențiază cu claritate mai ales în cazul temperaturii de topire (care nu numai că nu corespunde unui punct fix, dar variază într-un interval relativ larg la aceeași combinație). Această comportare este explicabilă pe de o parte prin faptul că cristalinitatea compușilor macromoleculari este departe de a fi perfectă, iar pe de altă parte prin aceea că substanța este alcătuită din lanțuri cu mase moleculare diferite.

Noțiunea de moleculă, se particularizează de fapt în cea de macromoleculă, ele nu se disting decît prin numărul atomilor legați unul de altul. În această lumină macromolecula reprezintă un ansamblu de atomi, uniți prin legături covalente, densitatea electronică dintre aceștia păstrînd o valoare finită. Această interpretare este valabilă și pentru macroioni.

Compușii macromoleculari, naturali sau sintetici se caracterizează prin heterogenitatea masei moleculare definită prin termenul de polimolecularitate; polimolecularitatea este produsul a numeroase cauze, dintre care cele mai frecvente sînt: caracterul întîmplător al reacțiilor de transfer sau întrerupere, reactivitatea diferită a centrilor activi, sau desfășurarea în timpul sintezei a unor procese concurente de degradare.

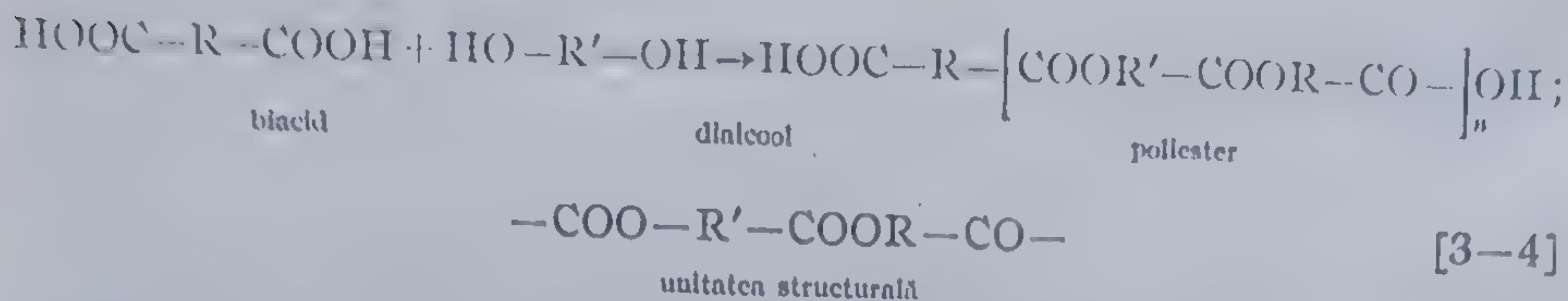
Polimolecularitatea este specifică polimerilor, diferențiindu-i de alte substanțe organice și influențînd în măsură importantă proprietățile lor fizico-mecanice. Acestea diferă chiar la același compus dacă a fost obținut prin metode diferite. Deci caracterizarea completă a unei combinații macromoleculare, impune cunoașterea curbei de distribuție a diferitelor specii moleculare pe care le conține, ce se obține prin operația îndelungată și dificilă a fracționării. Din acest motiv de cele mai multe ori, se recurge la definirea unor valori medii ale masei moleculare, cele mai frecvente fiind mediile numerice sau gravimetrice.







sului lor primar de reacție, considerînd că toate cele 4 funcțiuni au participat la eliminarea moleculelor mici. Exemplificăm prin reacția de poliestericare:



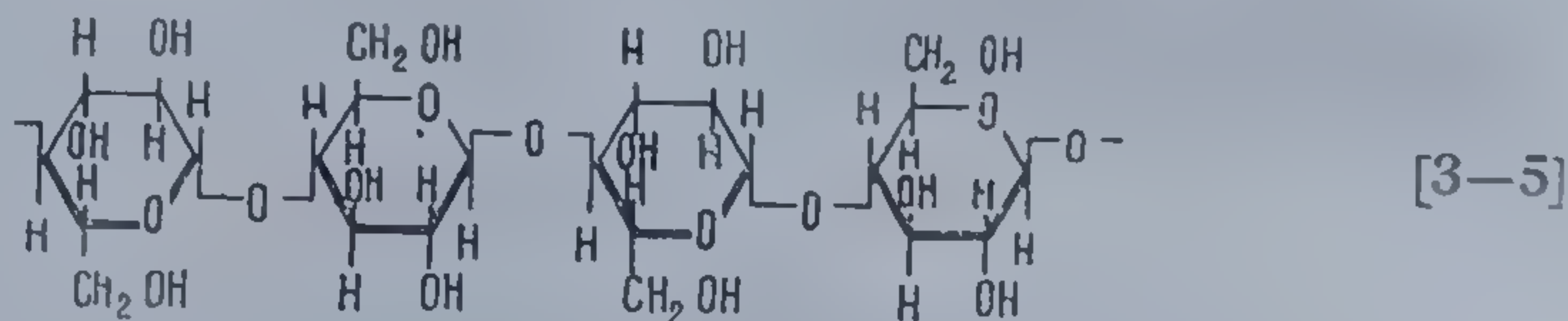
Indicele  $n$ , ce intervine la toate formulele scrise, reprezintă numărul unităților structurale, care intră în constituția macromoleculei caracterizînd gradul de polimerizare ( $GP$ ). Acesta este legat de masa moleculară a polimerului prin relația:

$GP = \frac{M}{m}$ , de unde rezultă valoarea masei moleculare:  $M = m \cdot GP$ , unde  $m$  — masa moleculară a unității structurale.

Definirea unității structurale nu este însă suficientă pentru caracterizarea completă a structurii polimerilor. Aceasta este descrisă de 3 parametri fundamentali și anume: *configurația lanțului*, *conformația* sa și *împachetarea moleculară*, a căror explicitare principială o încercăm în cele ce urmează [113].

*Configurația moleculei*, este determinată, de structura sa chimică, reprezentînd modalitatea dispunerii spațiale a atomilor sau grupelor de atomi constituenți, a cărei modificare implică obligatoriu ruperea, urmată de o nouă aranjare a legăturilor chimice.

Astfel, în cazul macromoleculei de celuloză, unitățile monomere, (cicluri  $\beta$ -D-anhidroglucozice) prezintă o rotație relativă de  $180^\circ$ :



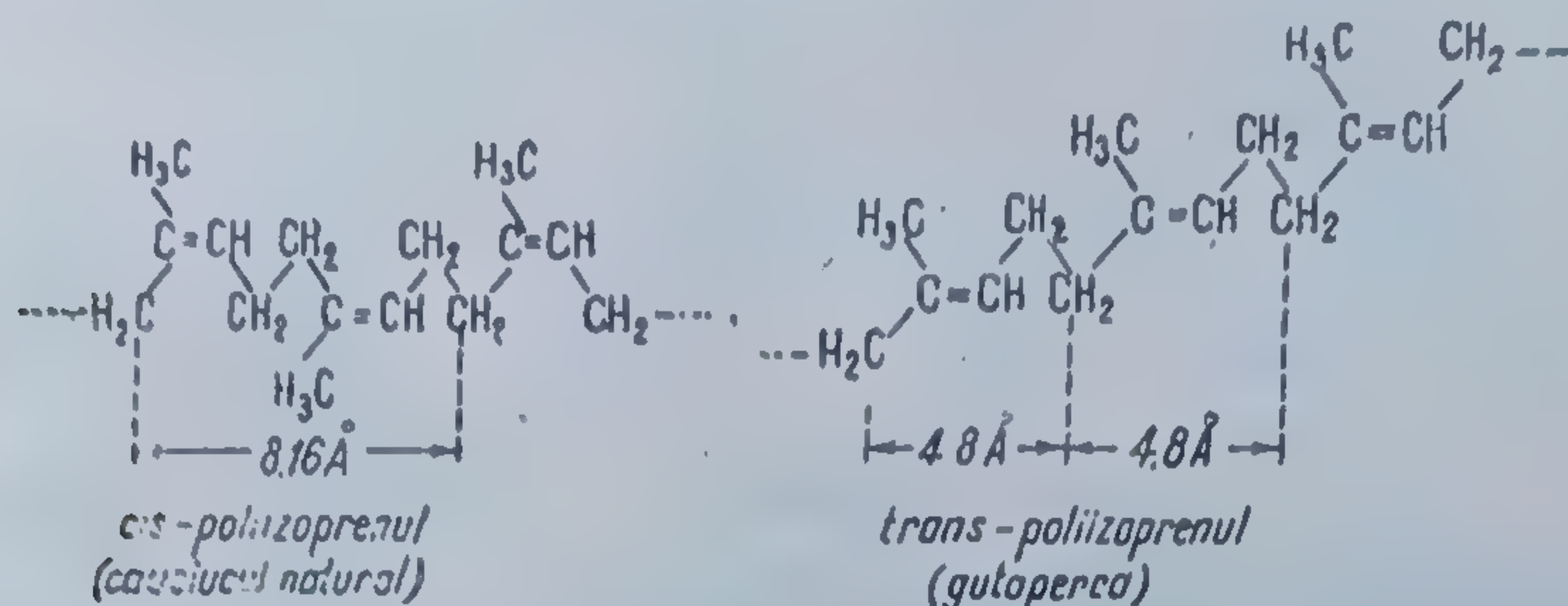
din această cauză, unitatea structurală constă de data aceasta, din două verigi monomere  $\beta$ -anhidroglucozice, unite între ele prin legături  $C_1-C_4$ , definind astfel o nouă noțiune *perioada de identitate*.

*Perioada de identitate*, reprezintă distanța dintre unități structurale identice, din punct de vedere al dispunerii spațiale a atomilor lor constituenți și este legată de starea cristalină a polimerului.

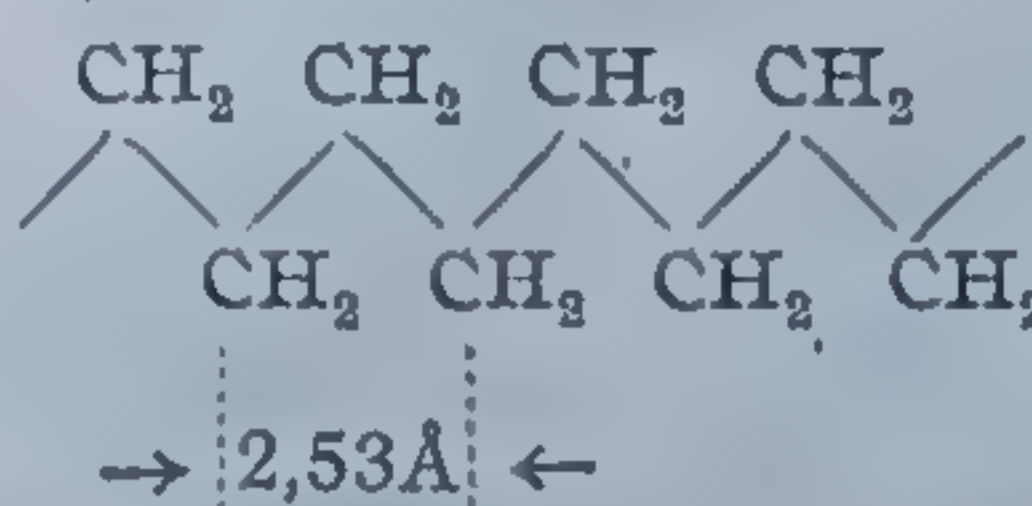
Astfel, cauciucul natural și gutaperea, se constituie, prin repetarea de-a lungul lanțului, a aceleiași unități structurale — resturi izoprenice, dar



diferă tocmai prin dispunerea spațială a acestora, prin perioada lor de identitate:



sau, apelînd la macromolecula polietilenei, ea se poate caracteriza ca lanț hidrocarbonat, de forma unui zig-zag planar, caracterizat printr-o perioadă de identitate de 2,53 Å:



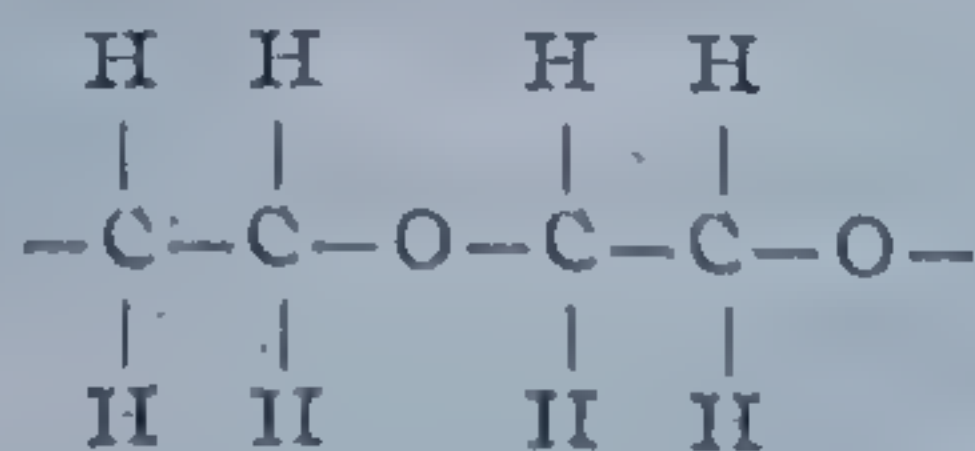
*Conformația moleculei*, este definită de *dispunerea geometrică a atomilor ce efectuează mișcări de rotație în jurul unor legături individuale*. Modificările de conformație nu determină pierderea identității moleculei, izomerii de rotație corespunzînd aceleiași configurații. Transformările conformaționale, nu necesită regrouparea legăturilor chimice, ci se realizează pe seama energiei cinetice a moleculelor.

Astfel macromoleculele polibutenei izotactice, se caracterizează printr-o formă geometrică spiralată, care în stare cristalină prezintă două conformații bine distincte, după cum la alcătuirea spiralei participă 3 sau 4 unități monomere (I, III din fig. 4). Solvirea sau topirea polimerului aduce după sine alte noi transformări conformaționale ale macromoleculei.

În sfîrșit, împachetarea moleculară sau împachetarea lanțului, caracterizează ordonarea transversală a moleculelor în interiorul cristalului.

Aceste elemente permit caracterizarea stării cristaline a polimerilor, astfel folosind pentru exemplificare macromolecula unei poli(oxietilene), elementele caracteristice monocristalului corespunzător sînt:

Configurația — două unități structurale ce se repetă periodic:



*Conformația spiralată* (fig. 5) [111].

*Împachetarea moleculară*: parametrii celulei elementare:  $a = 9,5$ ;  $b = 19,5$ ;  $c = 12,0$  Å,  $\beta = 101^\circ$  [111]. Dezvoltarea formațiunilor spiralate



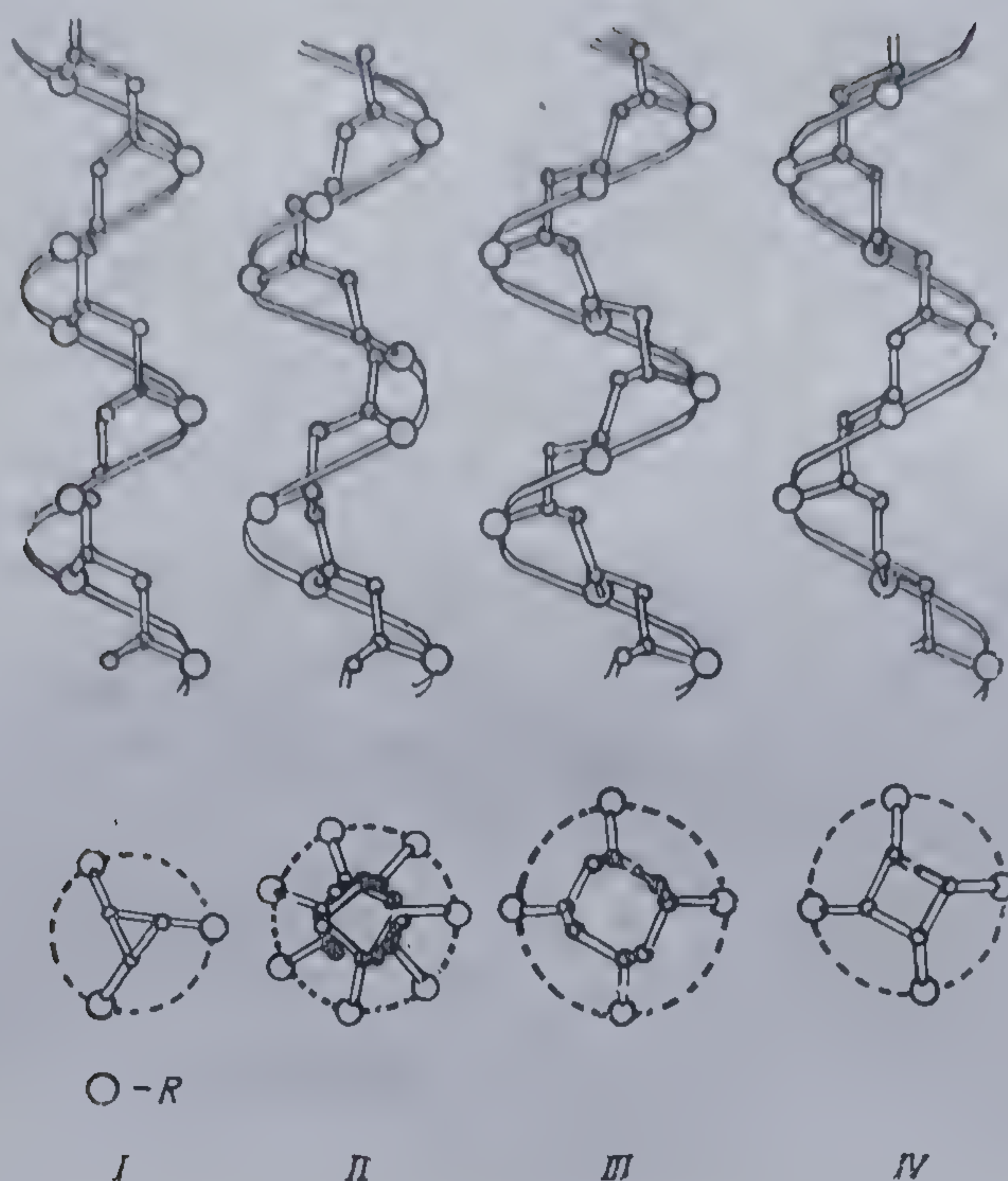


Fig. 4 Conformațiile posibile pentru o serie de polimeri izotactici [115]:

I  $-R = \text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{CH}=\text{CH}_2; -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2; -\text{OCH}_3;$   
 $-\text{OCH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2; \text{C}_6\text{H}_5;$

II  $-R = -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2;$

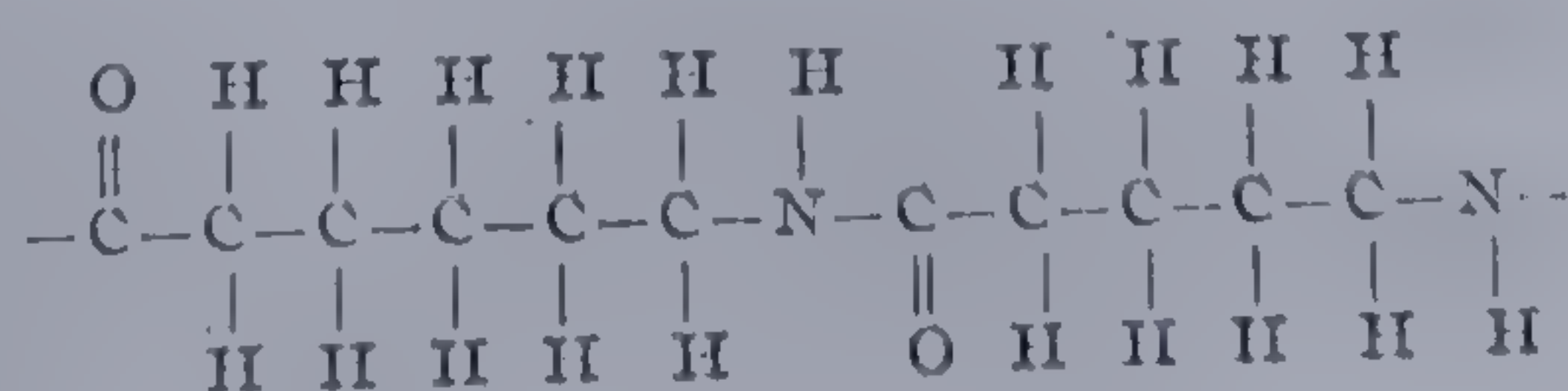
III  $-R = -\text{CH}-(\text{CH}_3)_2; -\text{C}_2\text{H}_5;$

IV  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}; -\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{F}; -\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{F}; -\text{C}_{10}\text{H}_7;$

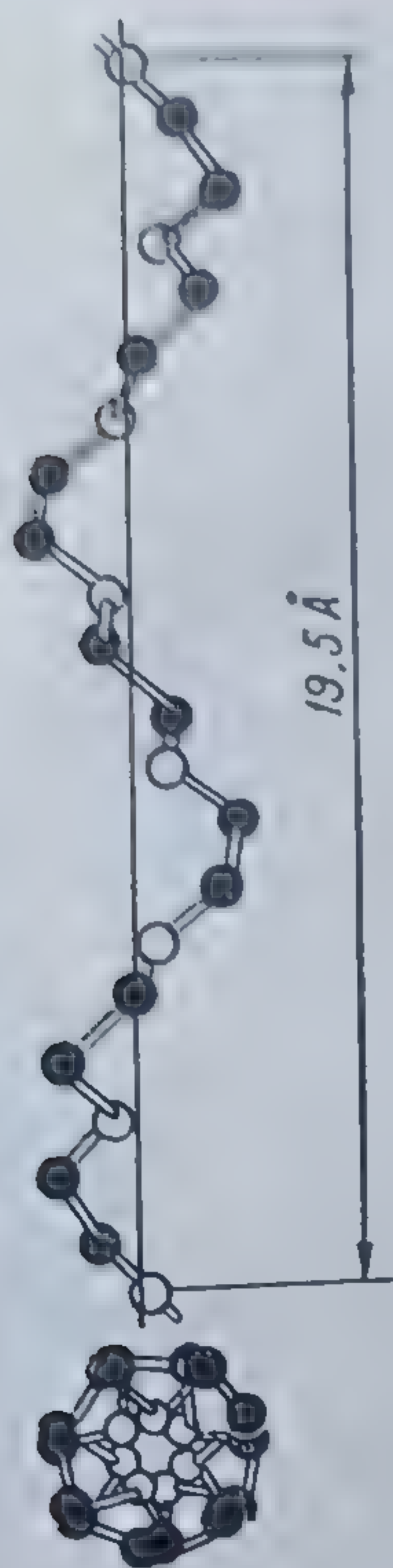
pe cristalii polioxietilenelor, observată cu ajutorul microscopului electronic rezultă din figura 6.

Sau un alt exemplu, din clasa poliamidelor: policaprolactama (nylonul 6):

*Configurația* — două unități structurale:







○ - oxigen  
● - grupa metilen

Fig. 5 Conformația  
spirală a macromoleculei poli  
(oxietilenelor) [112]



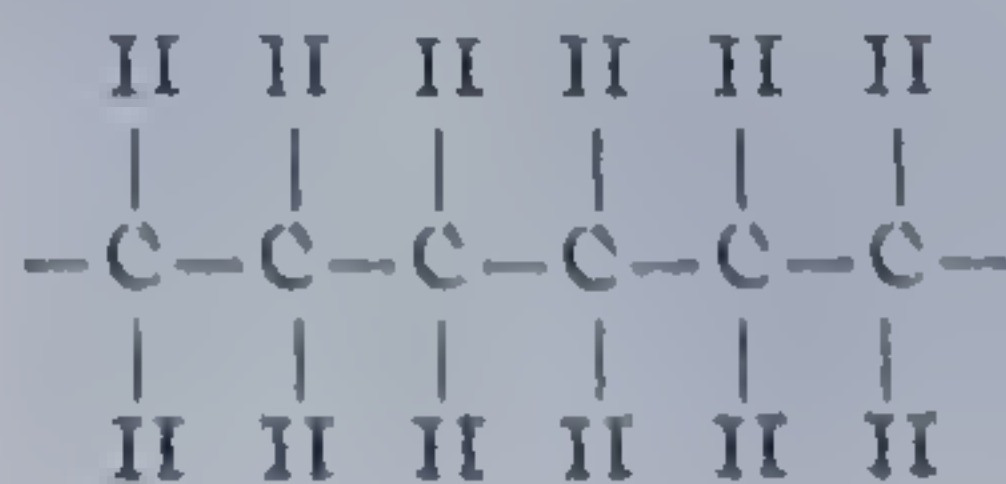
Fig. 6 Dezvoltarea formațiunilor spiralate pe mono-  
cristalul poli(oxietilenelor) [112]

**Conformația:** se admite că macromolecula nylonului 6 se prezintă în două forme conformaționale ( $\alpha$  și  $\beta$ ) corespunzând unui zig-zag planar (fig. 7). Recent s-a presupus și existența unei noi forme ( $\gamma$ ).

**Împachetarea moleculară:** monocristalul rezultând din forma  $\alpha$  e bine studiat și cunoscut; este reprezentat printr-o celulă elementară (fig. 8) monoclinică definită prin parametri:  $a = 9,56$ ;  $b = 17,24$ ;  $c = 8,01$  Å;  $\beta = 67,5^\circ$ . Modul de împachetare al celorlalte două conformații  $\beta$  și  $\gamma$  este încă discutabil. Din figura 9 rezultă dezvoltarea ulterioară a formațiunilor sferolitice pe monocristalul inițial.

În sfârșit în cadrul polietilenei:

**Configurația** — determinată de șase unități structurale care se repetă periodic:





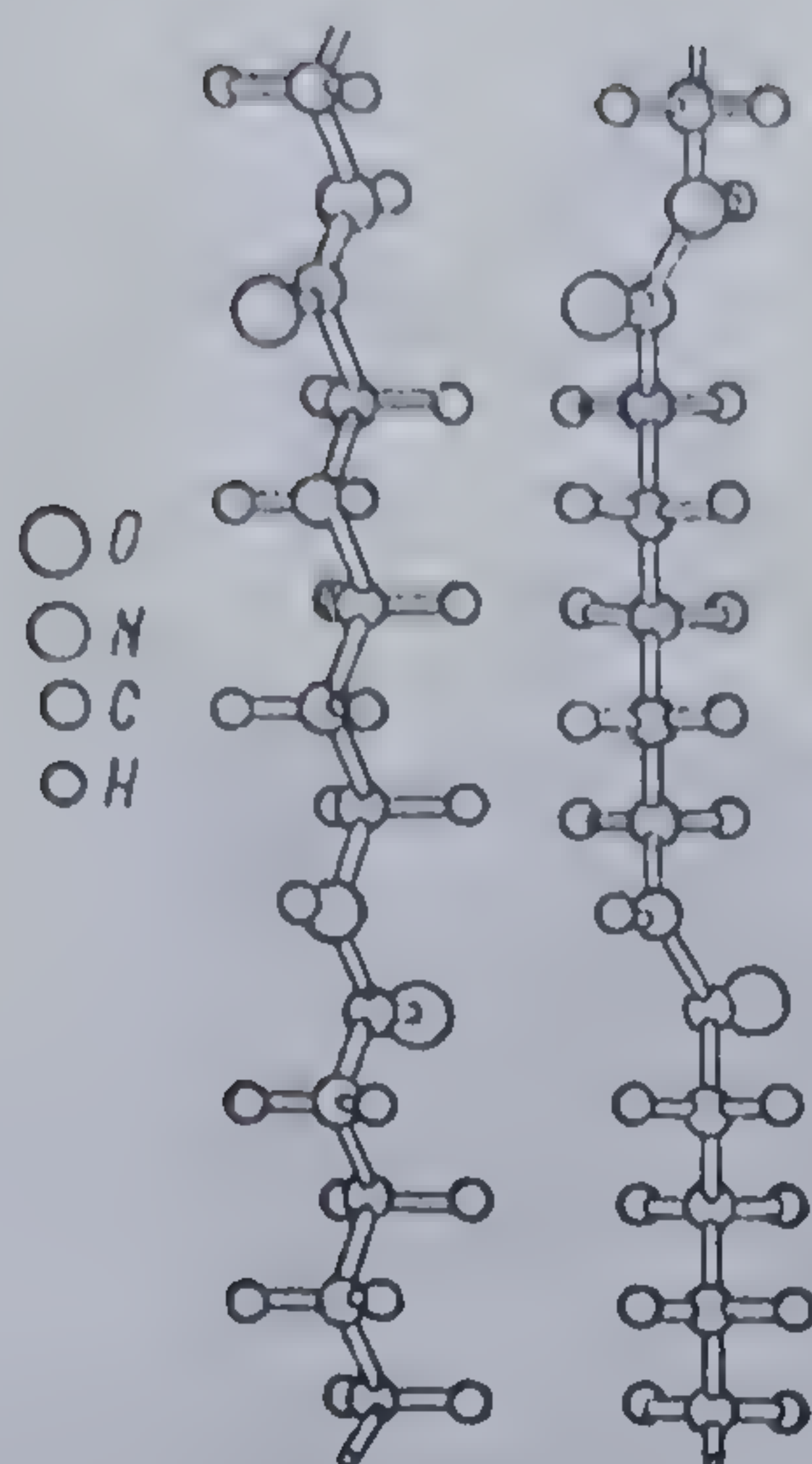


Fig. 7 Conformația macromoleculii policaprolactamei, ușor destructibilă sub acțiuni termice [114]

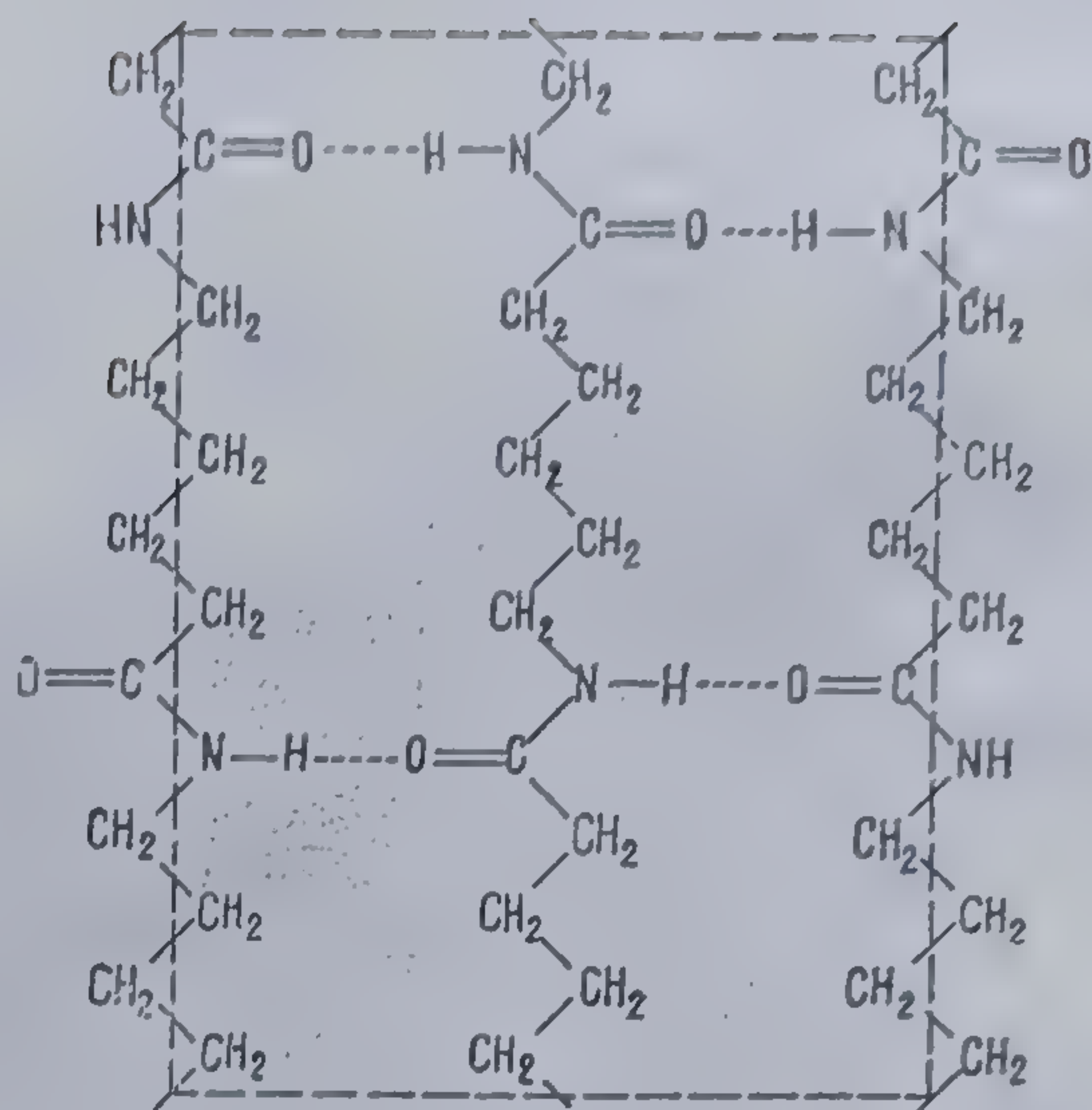


Fig. 8 Impachetarea moleculară a policaprolactamei în planul legăturilor de hidrogen pentru celula elementară a formei  $\alpha$ . [114]



Fig. 9 Dezvoltarea formațiunilor sferolitice pe monocristalul inițial [114]



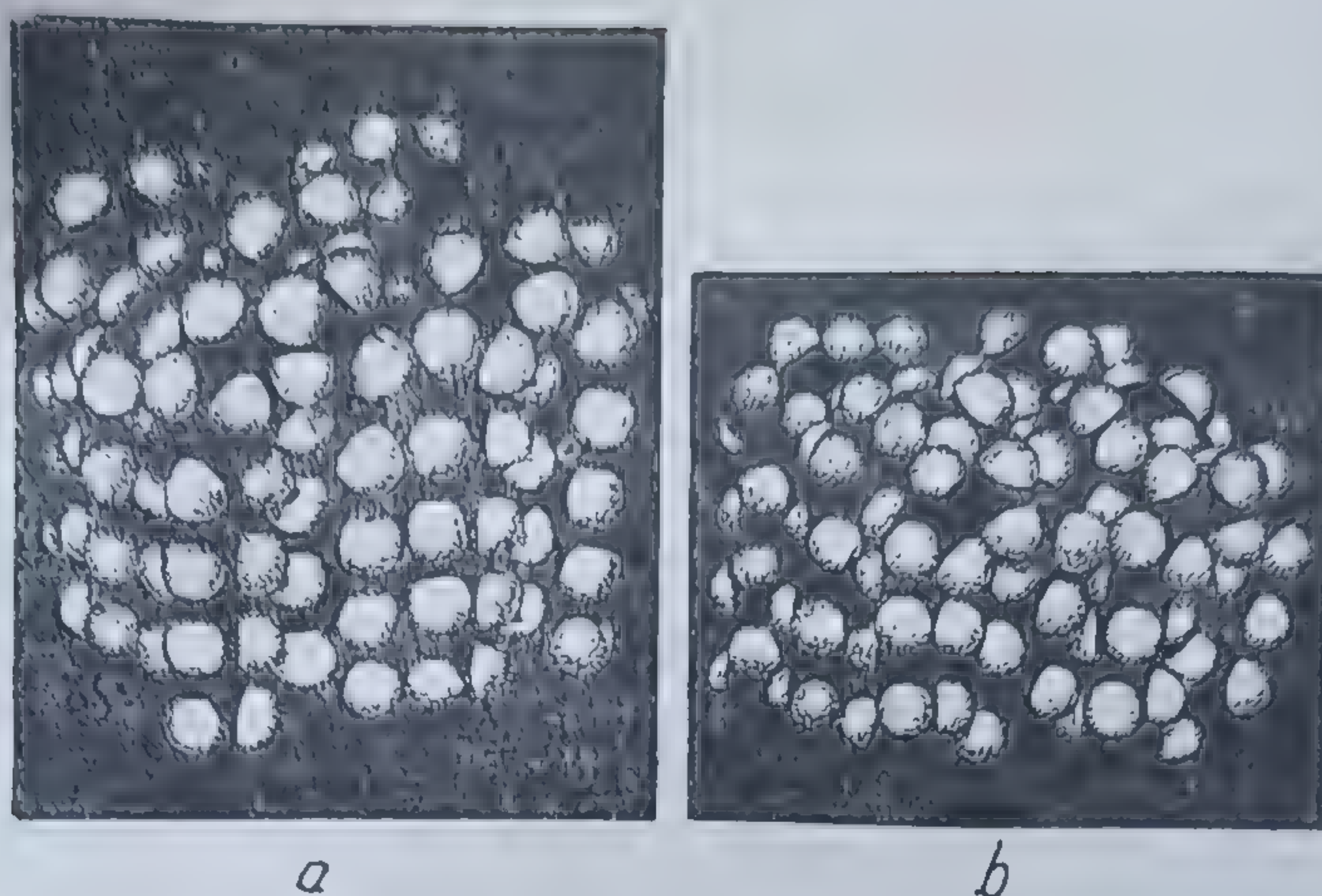


Fig. 10 Posibilitățile de împachetare moleculară a lanțurilor, prin cutare, în cazul polietenei [116]

*Conformația* — un zig-zag planar.

*Împachetarea moleculară*, se realizează prin cutarea lanțului, (două modalități posibile rezultă din figura 10 *a* și *b*) generând monocristali ortorombici. Constantele celulei elementare sînt sensibil determinate de temperatură și gradul de ramificare al polimerului [113]. Monocristalul polietilenei, obținut prin microscopie electronică, este redat în figura 11 [109].

Interes deosebit pentru studiu prezintă noțiunile de conformație și împachetare moleculară, configurația macromoleculei fiind deja bine cunoscută pentru marea diversitate a polimerilor.



Fig. 11 Monocristal polietenic văzut la microscopul electronic [112]



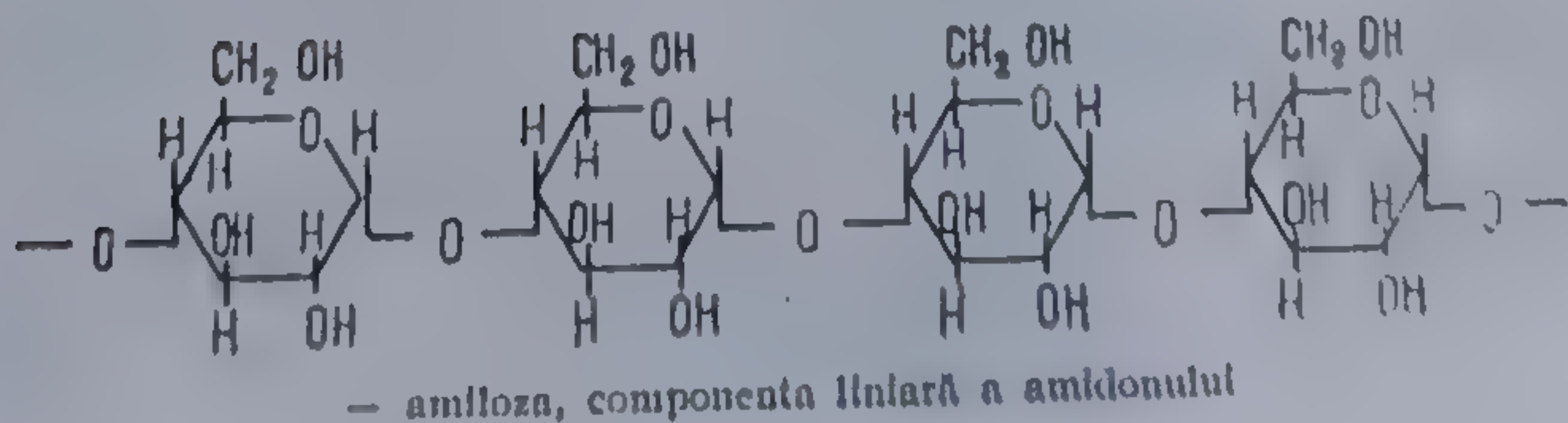
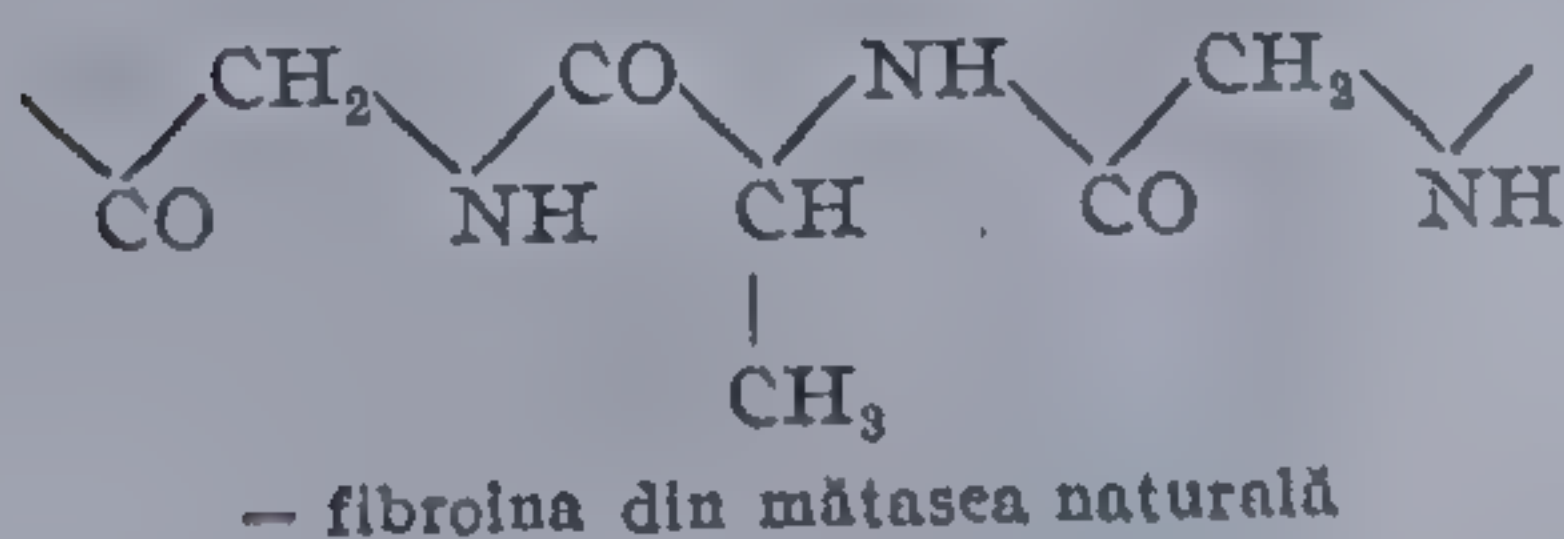
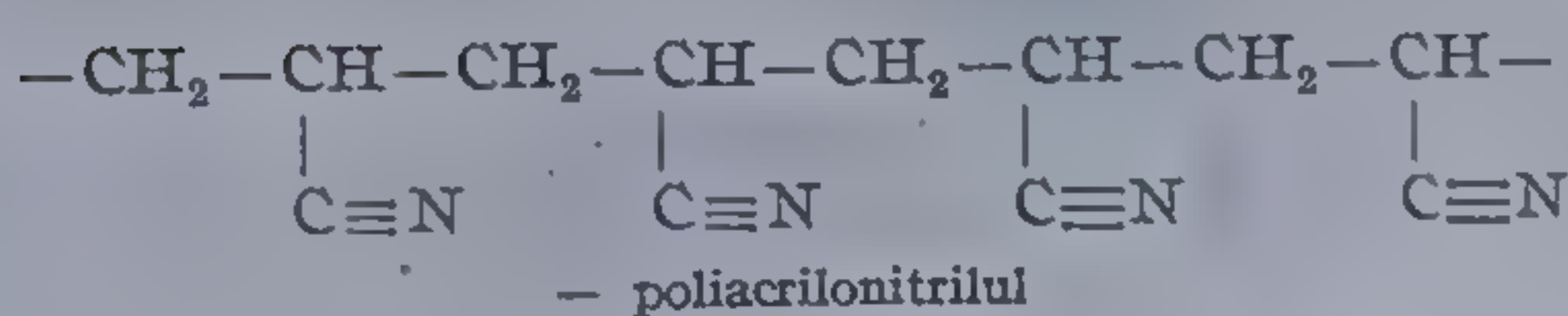
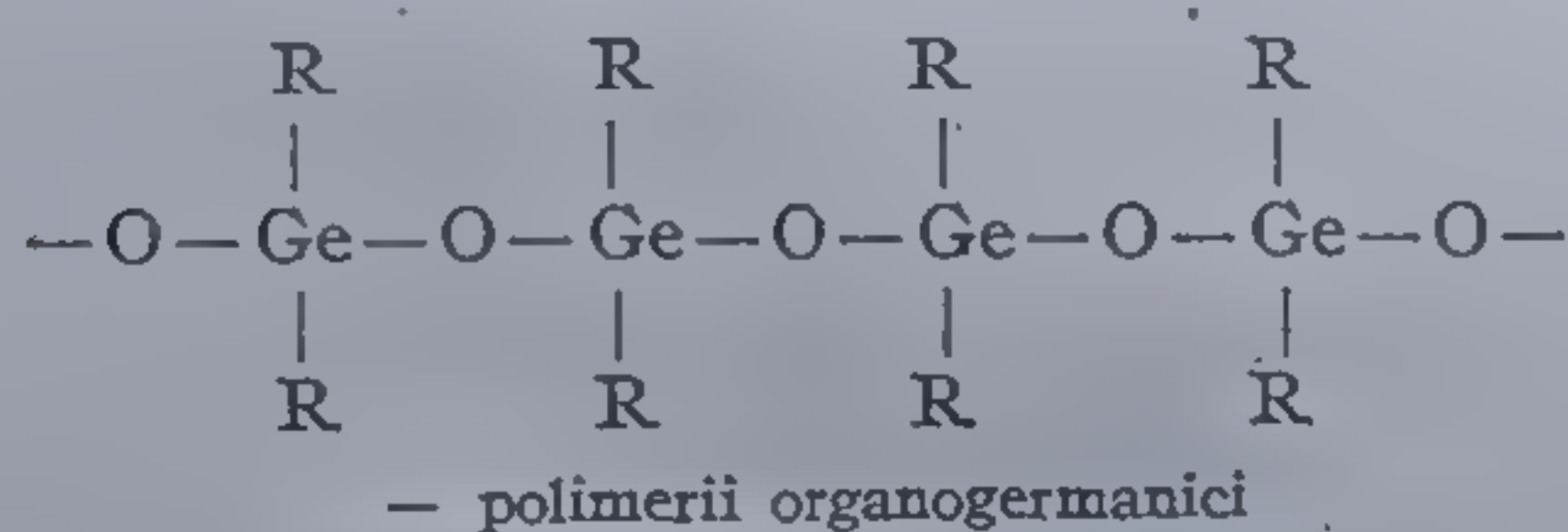
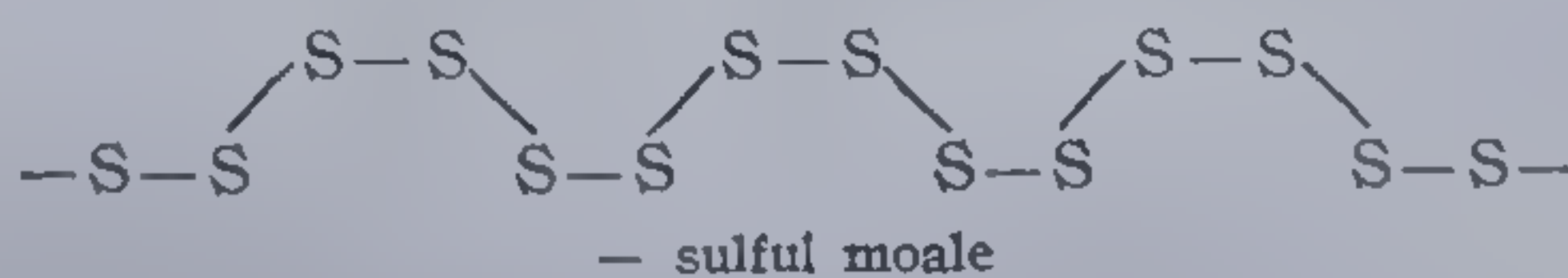
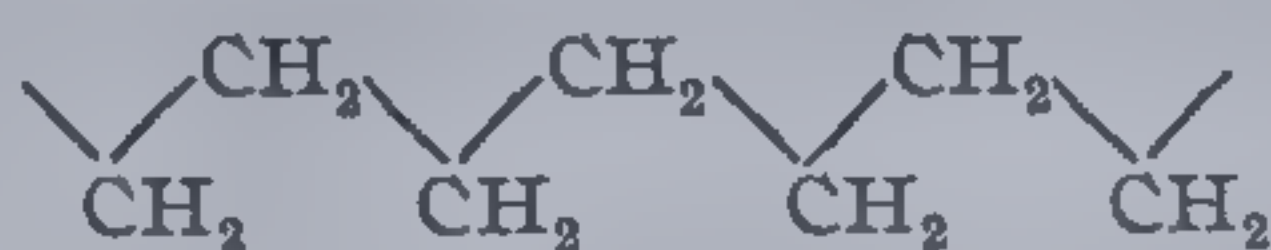
### 3.3. NATURA MACROMOLECULELOR ȘI POLIREACȚIILOR

Compuși macromoleculari, așa cum s-a mai amintit reprezintă amestecuri polimoleculare în care macromoleculele sau macroionii constituenți sînt de aceeași natură, deosebindu-se doar prin lungimea catenei. Această categorie a primit denumirea de *compuși polimer unitari* spre deosebire de cea conferită polimerilor înalți aperiodici caracterizînd substanțe ce conțin în amestec unități micromoleculare — monomeri sau oligomeri — cu lanțuri macromoleculare. De exemplu: resturi aminoacide în amestec cu diferite peptide și macromolecule proteice.

În funcție de structura chimică a catenei se cunosc diferite tipuri de macromolecule.

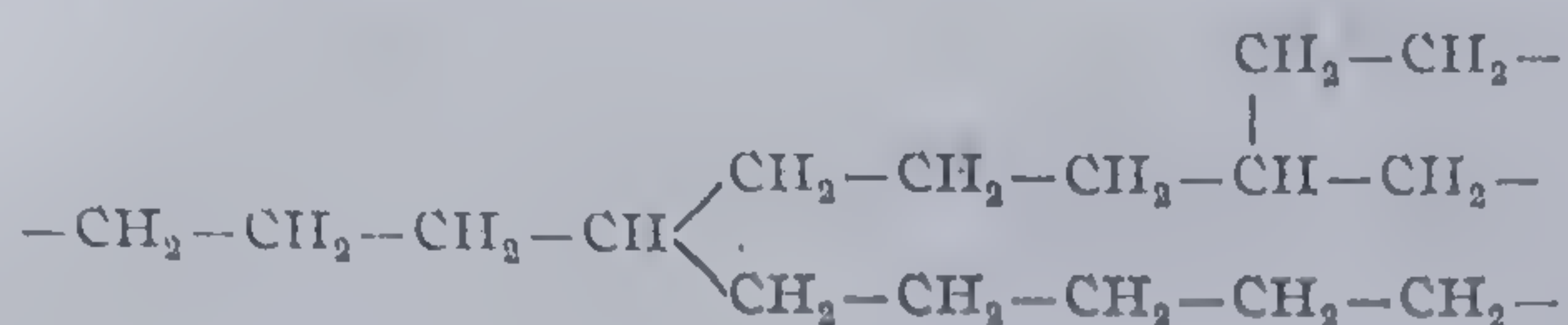
Tipul cel mai simplu de compus macromolecular corespunde *înlănțuirilor atomice* ce se dezvoltă într-o singură direcție a spațiului. Acestea sînt *macromoleculele liniare, filiforme sau monodimensionale*:

Astfel — polietilena de joasă presiune aparține acestei categorii:

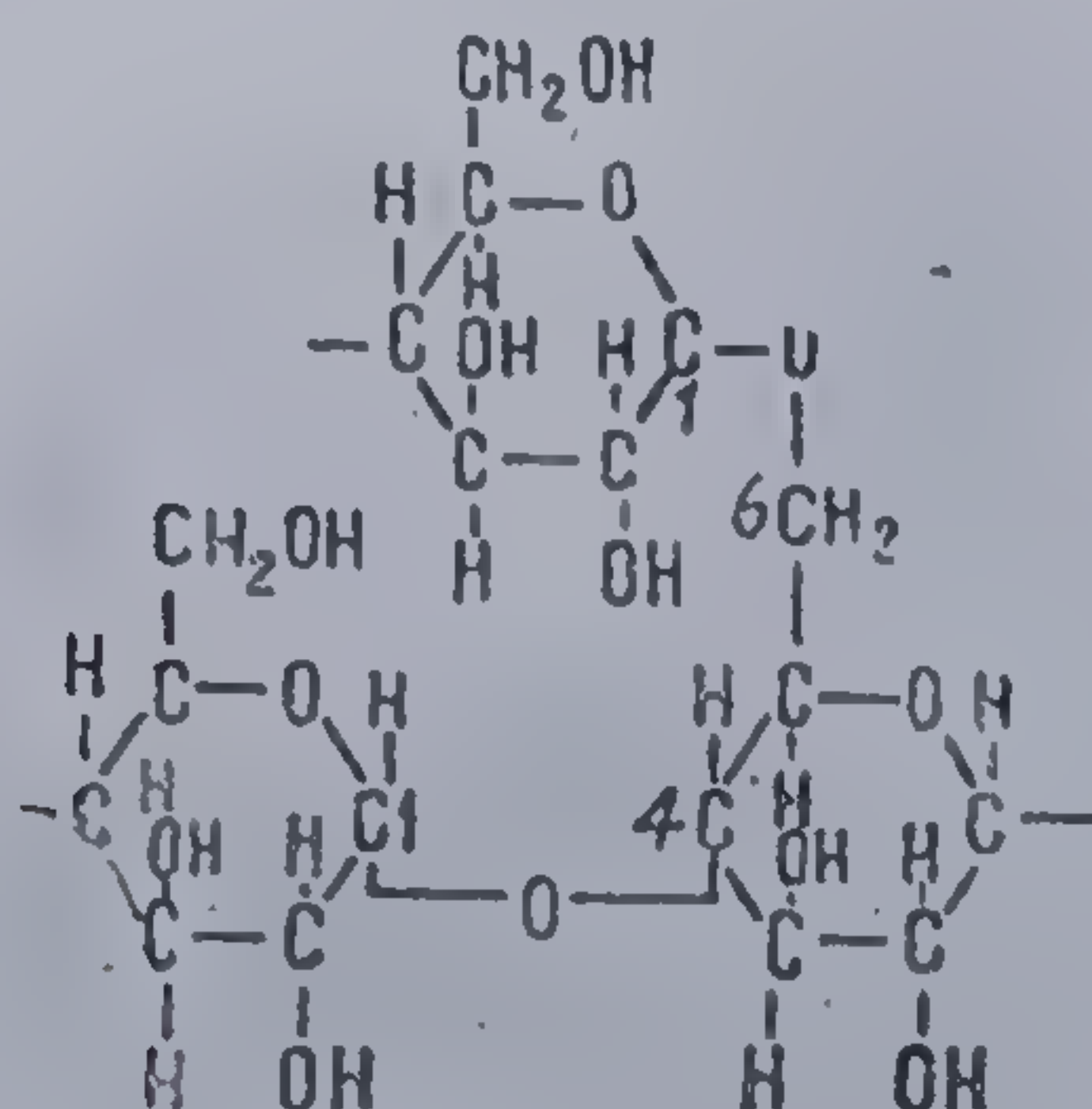




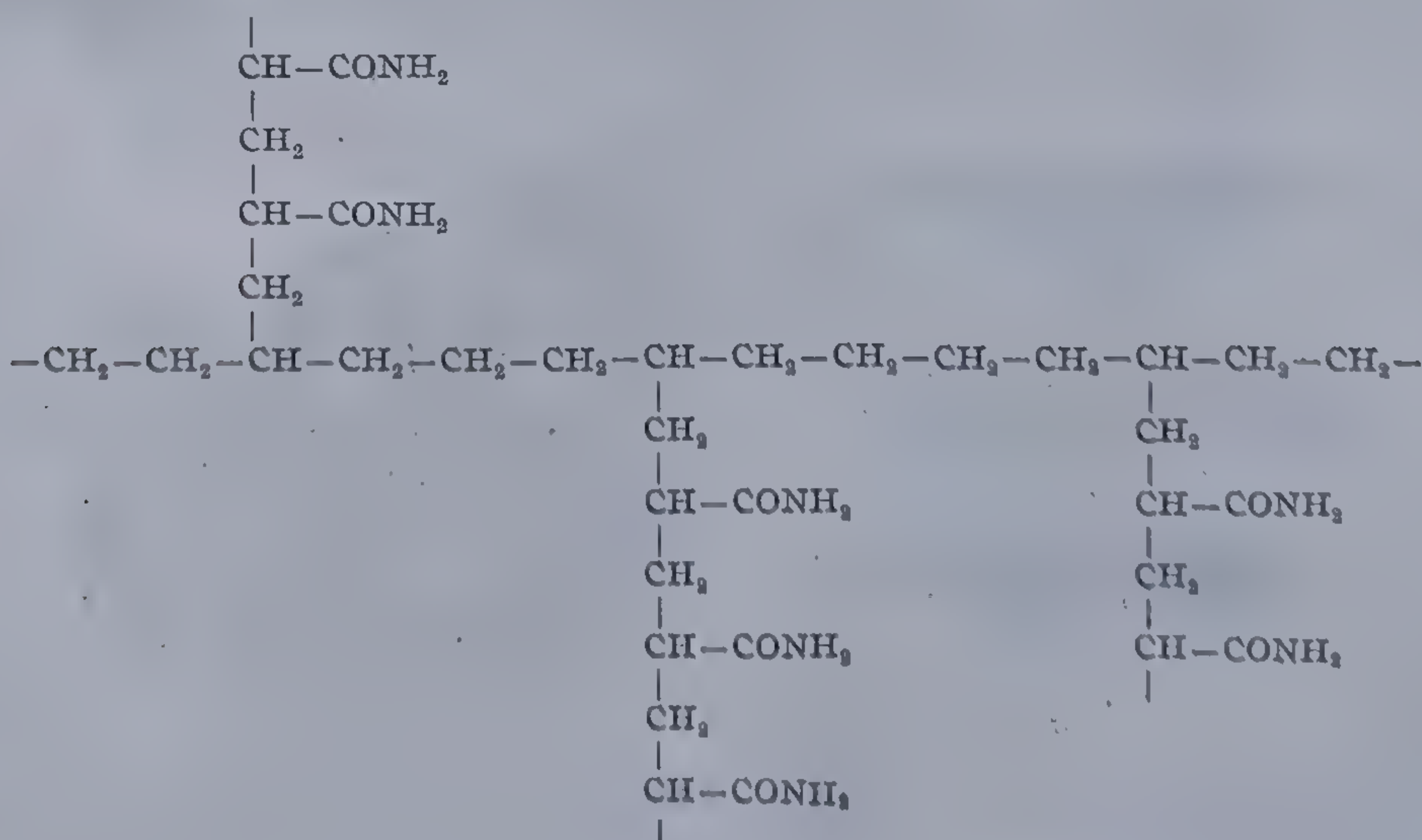
Sînt cazuri cînd *macromoleculele* nu se dezvoltă riguros unidirecțional, ci *prezintă ramificații*. Tipic în acest sens este cazul polietilenei obținute la presiune ridicată:



sau al amilopectinei, cea de a doua componentă a amidonului:

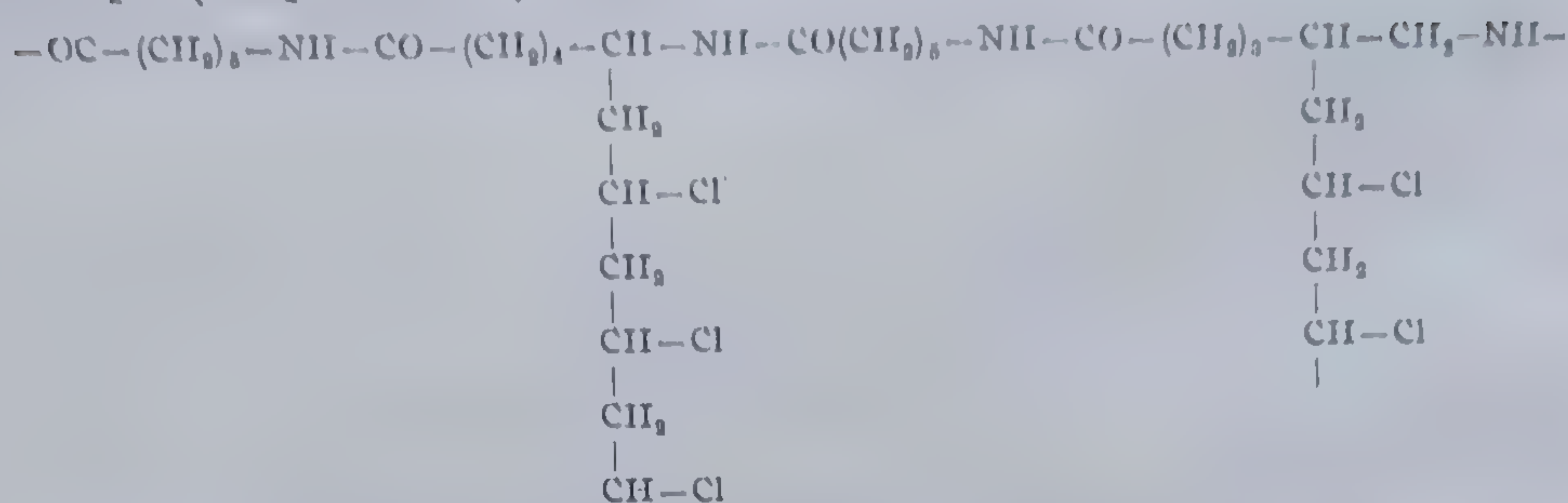


Atunci cînd unitatea structurală a ramificației diferă de cea a lanțului principal, se definește un copolimer *grefat*. De exemplu polietilena grefată cu poli(acrilamidă):





sau poli( $\epsilon$ -caprolactamă) grefată cu poli(clorură de vinil):



Înlănțuirile atomice se pot de asemenea dezvolta în două direcții ale spațiului generând macromolecule lamelare, bidimensionale sau stratificate. Tipic în acest sens este grafitul a cărui structură este reprezentată în figura 12 sau hidrargilitul (polimerul hidroxidului de aluminiu) redat în figura 13.

Printre compușii macromoleculari lamelari se mai pot cita cei generați de oxidul de plumb ( $\text{PbO}$ ), sulfura de molibden ( $\text{MoS}_2$ ), unii silicați — talcul, alumosilicați — mica, diferite argile. Cheratina, proteina fibroasă intrînd în constituția părului, lînei, unghiilor prezintă de asemenea o structură bidimensională. Sinteza organică pare să nu poată furniza compuși macromoleculari de acest tip.

Caracteristic deci structurilor stratificate este alcătuirea lor din molecule bidimensionale (nu obligator coplanare), reprezentînd de obicei schelete din nuclee condensate cu sau fără catene laterale.

În sfîrșit numeroase macromolecule naturale sau sintetice corespund înlănțuirilor atomice, ce se dezvoltă pe cele trei direcții ale spațiului și sînt denumite

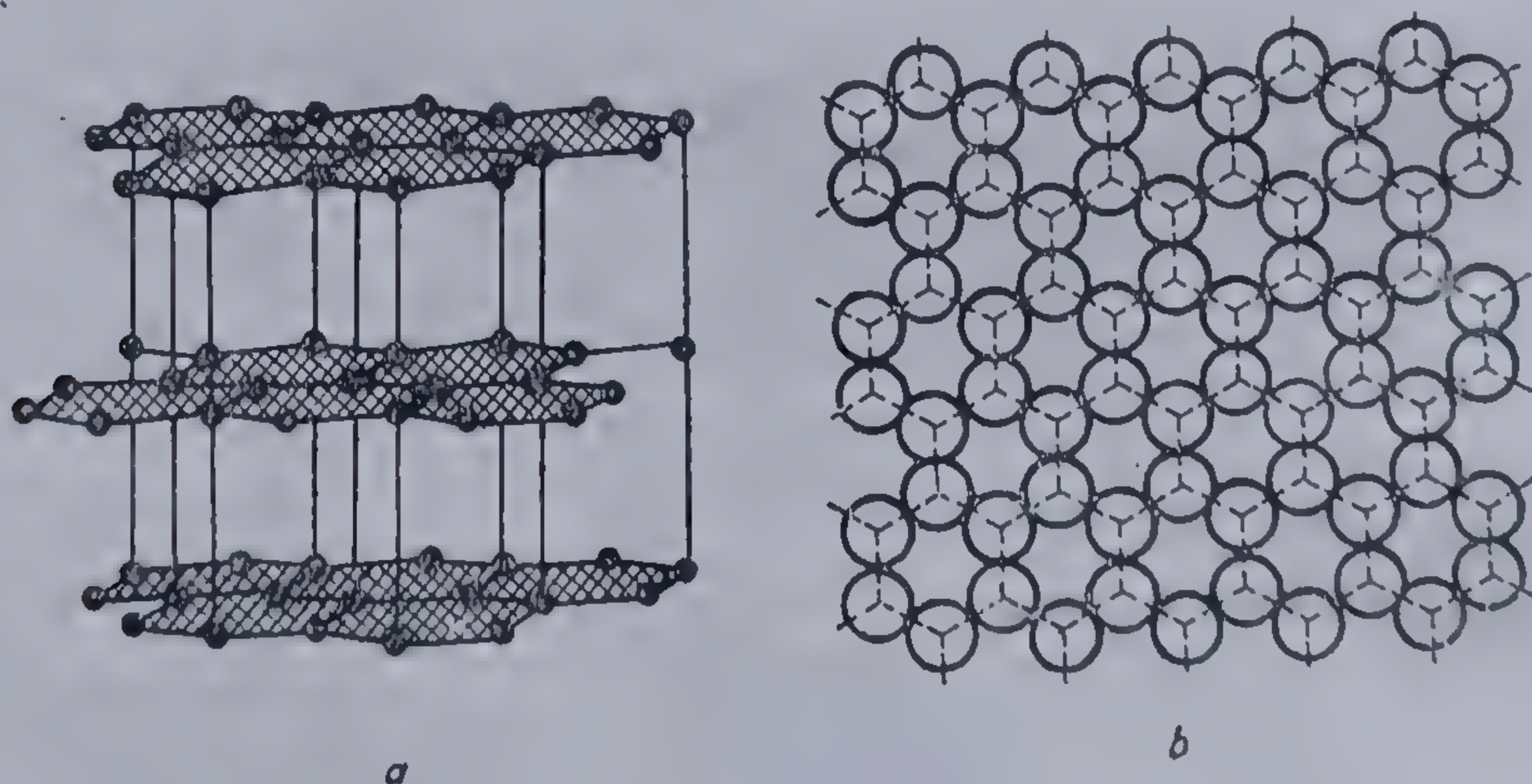


Fig. 12 Rețeaua plană a grafitului: a — vedere laterală; b — dispunerea atomilor de carbon în plan [8]



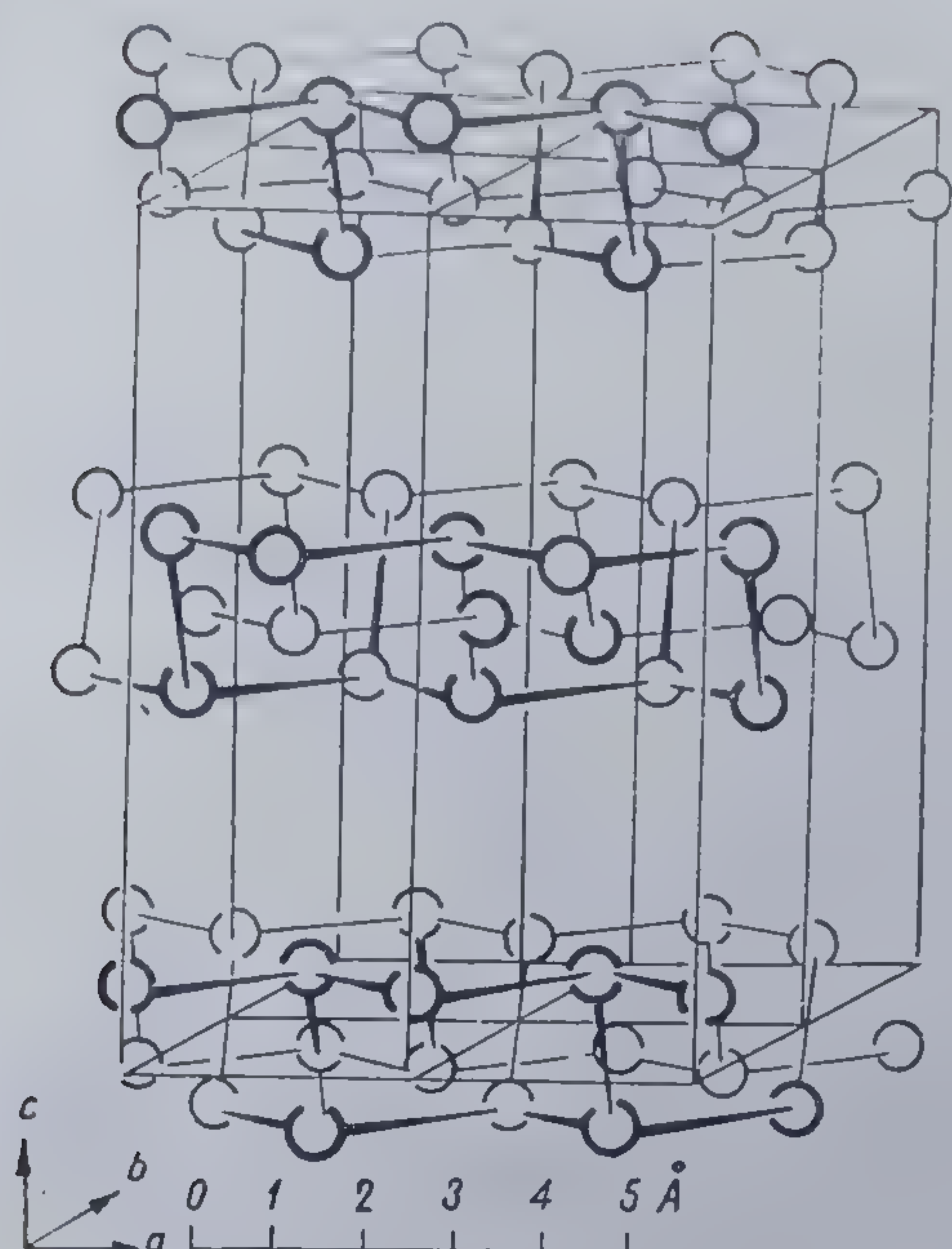


Fig. 13 Rețeaua plană a hidrargilitului (polimerul hidroxidului de aluminiu) [8]

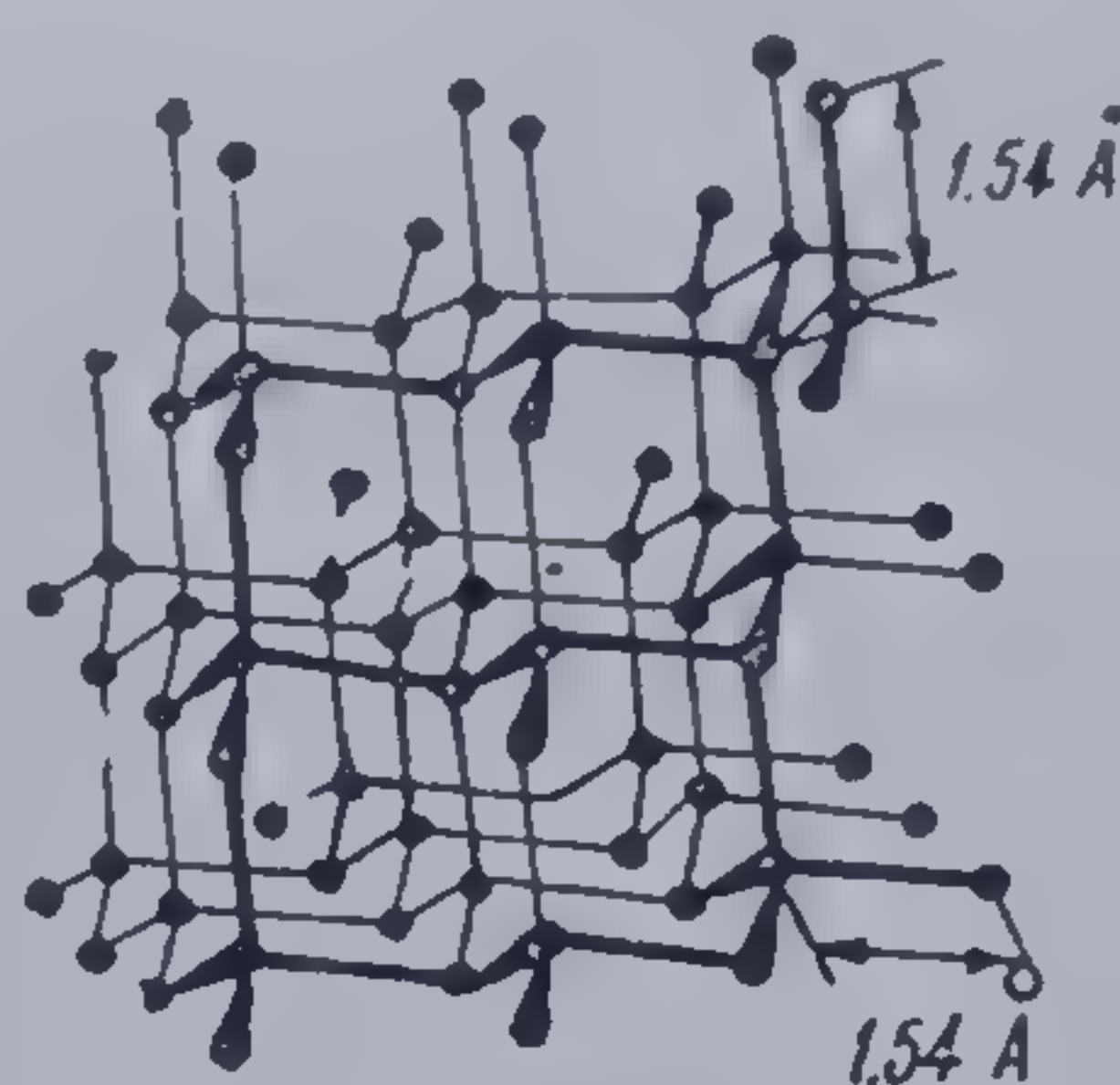
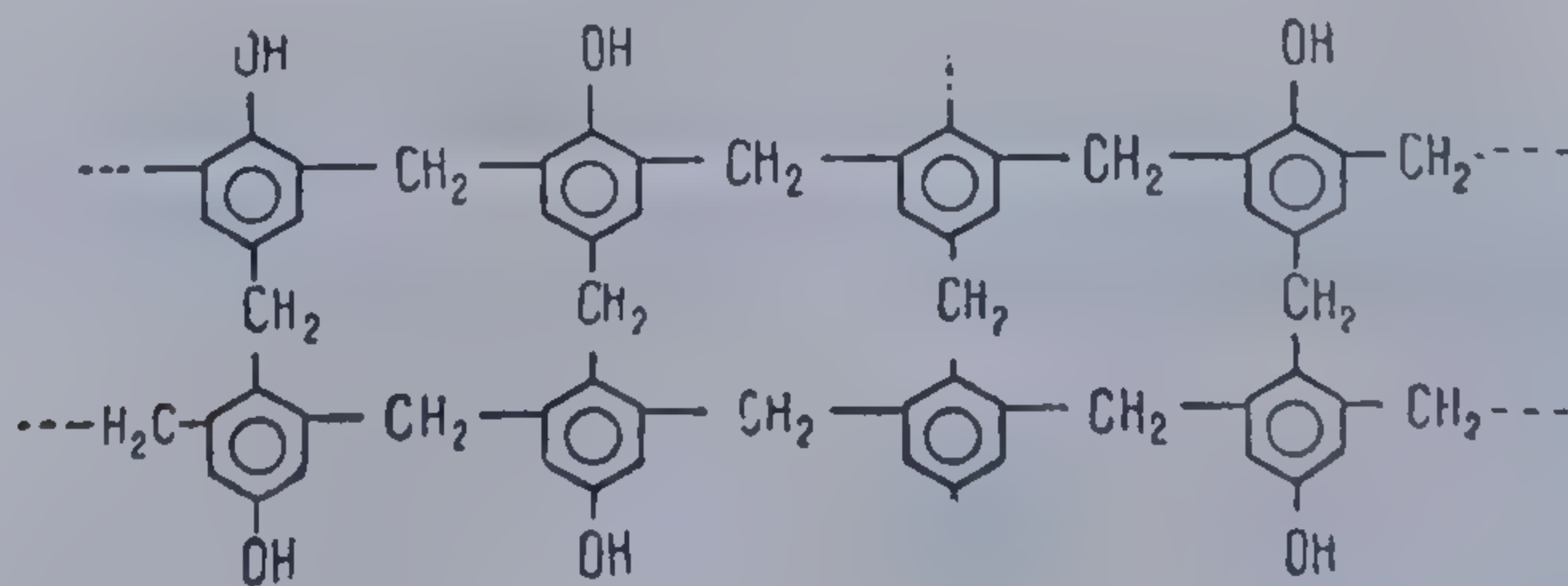


Fig. 14 Polimer reticulat spațial: dispunerea atomilor de carbon în macromolecula diamantului [8]

*tridimensionale*. Din această categorie fac parte polimerii reticulați spațial reprezentând sisteme tridimensionale formate din nuclee condensate, fără să prezinte structuri stratificate, dar care pot conține catene laterale sau ramificații. Pentru că asemenea substanțe pot exista numai în stare solidă se definesc ca *monoagregate*. Astfel în diamant fiecare atom de carbon este legat covalent cu cei 4 vecini ai săi, care îl înconjoară tetraedric (fig. 14). Silicea  $(\text{SiO}_2)_n$ , carborundul  $(\text{SiC})_n$ , blenda  $(\text{ZnS})_n$ , etc. fac parte din aceeași categorie.

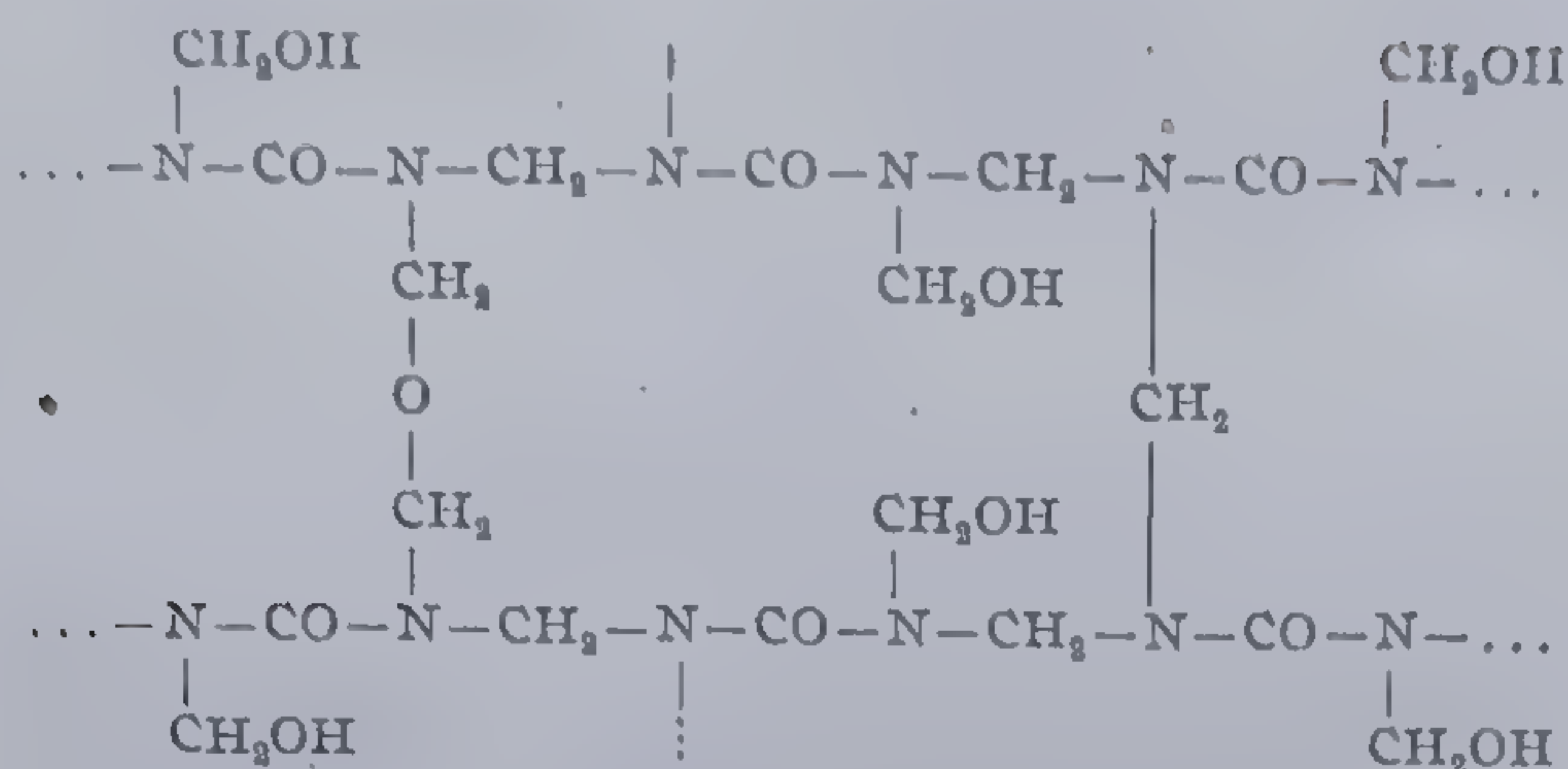
Pe de altă parte sînt cunoscuți *polimerii reticulați intramolecular* ce constau din catene liniare legate între ele covalent. Există numeroși compuși macromoleculari sintetici de acest tip, dintre care amintim: fenoplastele, obținute prin policondensarea fenolului cu aldehida formică:



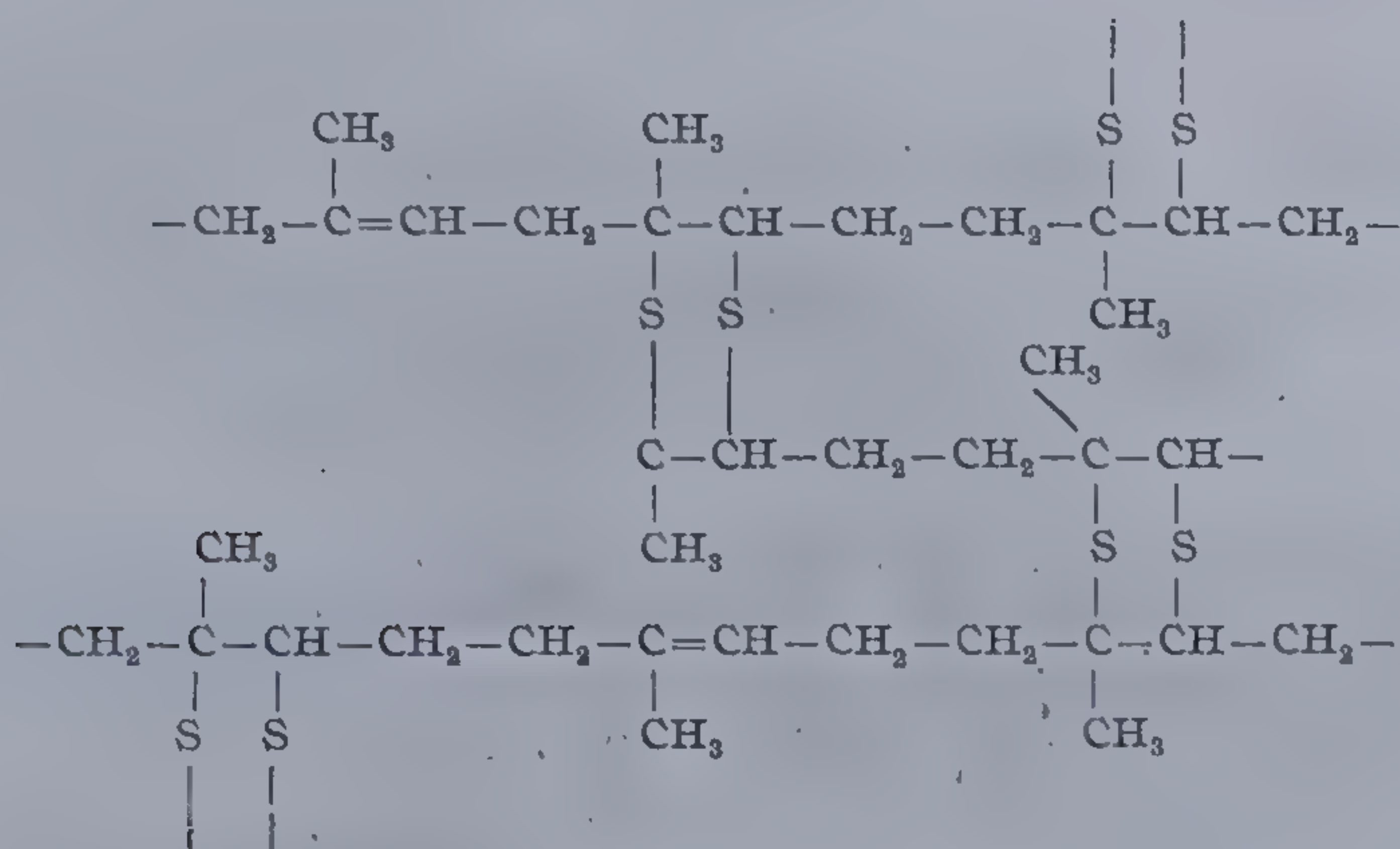
Rezult



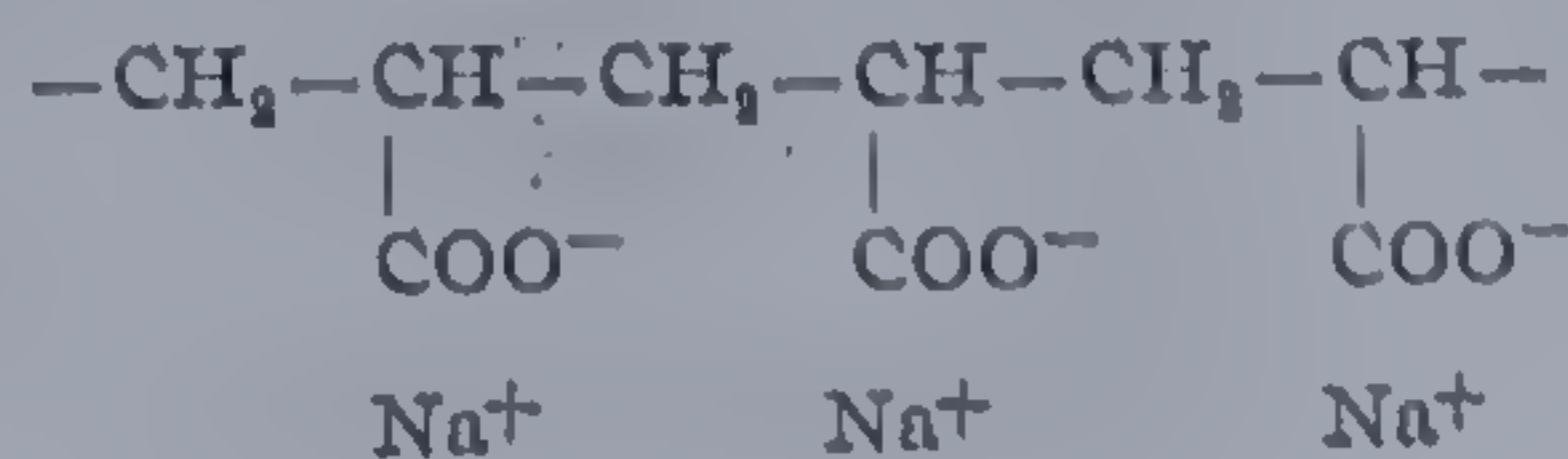
sau rășinile ureoformaldhidice :



Se subliniază [105] că utilizarea termenului de „polimer reticulat” în locul celui de „polimer reticulat spațial” este justificată numai pentru compuși macromoleculari tridimensionali obținuți din lanțuri liniare primare, reticulate reciproc printr-o reacție ulterioară, așa cum se întâmplă de exemplu la vulcanizarea cauciucului ; în acest caz, din loc în loc se produce unirea catenelor liniare poliizoprenice, spre exemplu prin punți de sulf :

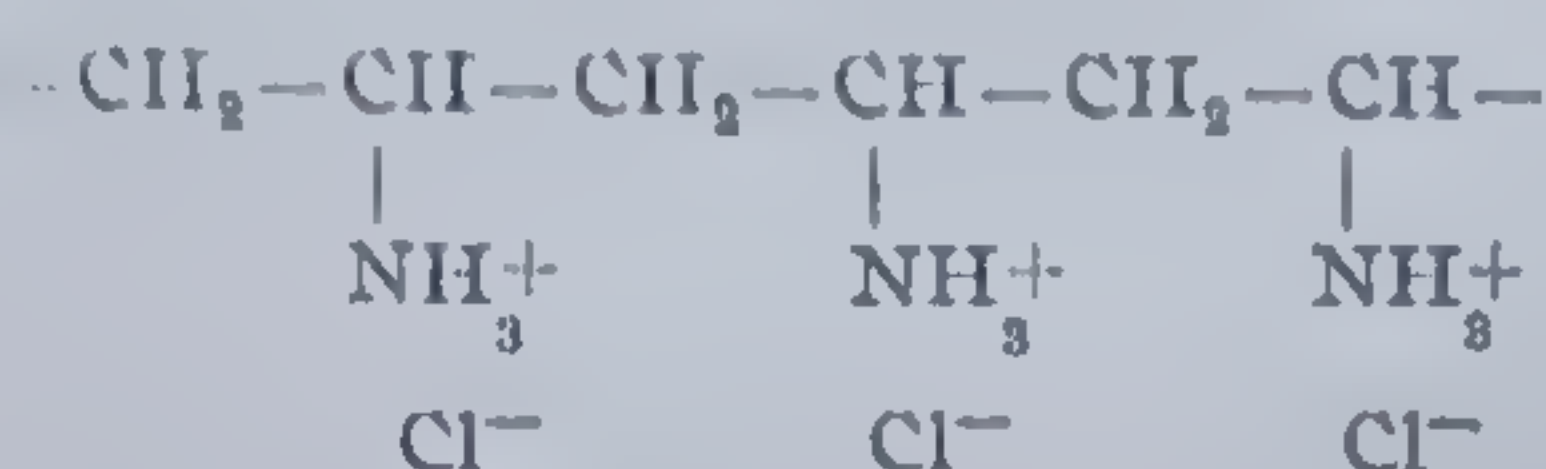


Numeroase macromolecule poartă pe scheletul lor funcțiuni ionizabile. Astfel, poli(acrilatul de sodiu) se disociază în soluție eliberând cationi de  $\text{Na}^+$  și anioni gigantici conținând grupe acide ionizate :

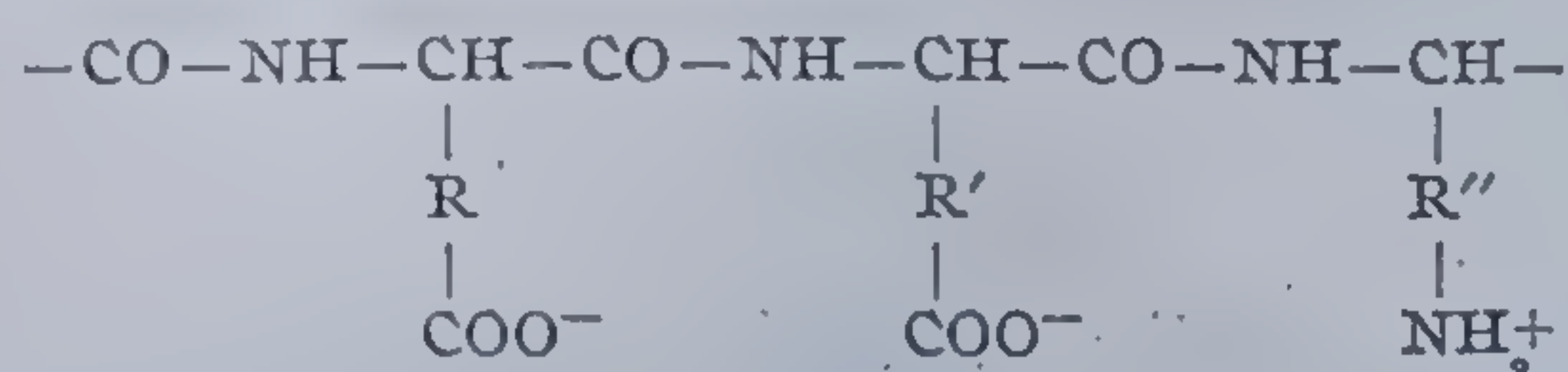




Invers, clorhidratul de poli(vinilamină), dă anioni  $\text{Cl}^-$  și un macrocation :

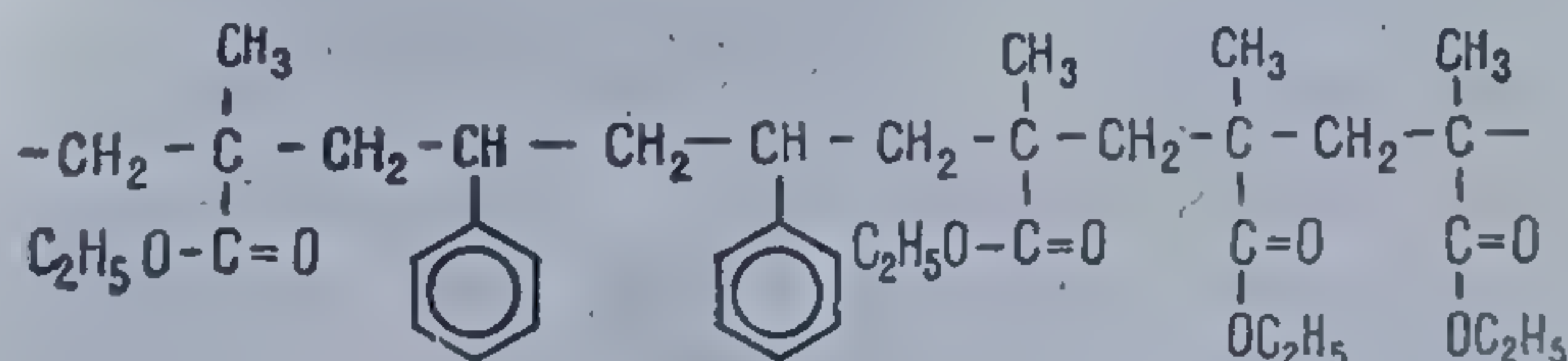


Aceste substanțe sînt cunoscute sub denumirea de polielectroliți. Alături de macroanioni și macrocationi se mai cunosc *macroamfoliții* sau *macro-sărurile*, conținînd atît funcțiuni acide cît și bazice. Sarcina lor globală pozitivă sau negativă este dată de numărul grupărilor ionizabile determinate de  $\text{pH}$ -ul mediului. În acest caz se definește punctul izoelectric, ce corespunde  $\text{pH}$ -ului pentru care numărul de grupări acide și bazice ionizate este egal, sarcina electrică fiind nulă. Din clasa poliamfoliților fac parte: polipeptidele, proteinele, acizii nucleici :



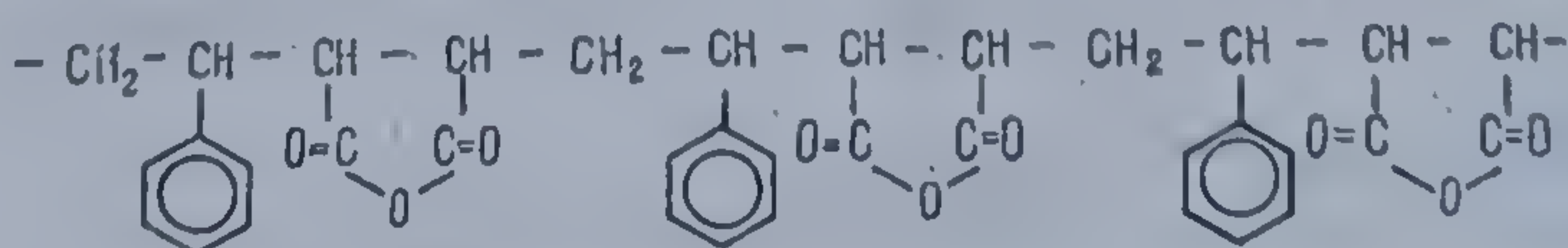
Silicații și alumosilicații, corespund unei structuri macroionice liniare, lamelare sau tridimensionale, ale căror sarcini sînt neutralizate de cationi alcalini sau alcalinoteroși, inserați în structura chimică.

După numărul tipurilor de unități structurale ce participă la constituirea macromoleculei, polimerii pot fi priviți ca *unipolimeri*, cunoscuți și sub denumirea de *homopolimeri* și *multipolimeri*, denumiți frecvent prin termenul de *copolimeri*. Atunci cînd lanțul macromolecular rezultă prin unirea, a două, trei, patru tipuri de unități structurale polimerii (obținuți poartă numele de *bi-* *tri-* (*ter*), *tetrapolimeri*. Categoria mai bine studiată și cunoscută este cea a *bipolimerilor*, reprezentînd copolimerii obișnuiți. Aceștia la rîndul lor pot fi liniari, ca cel rezultînd din unități structurale metilmetacrilice și stirenice :



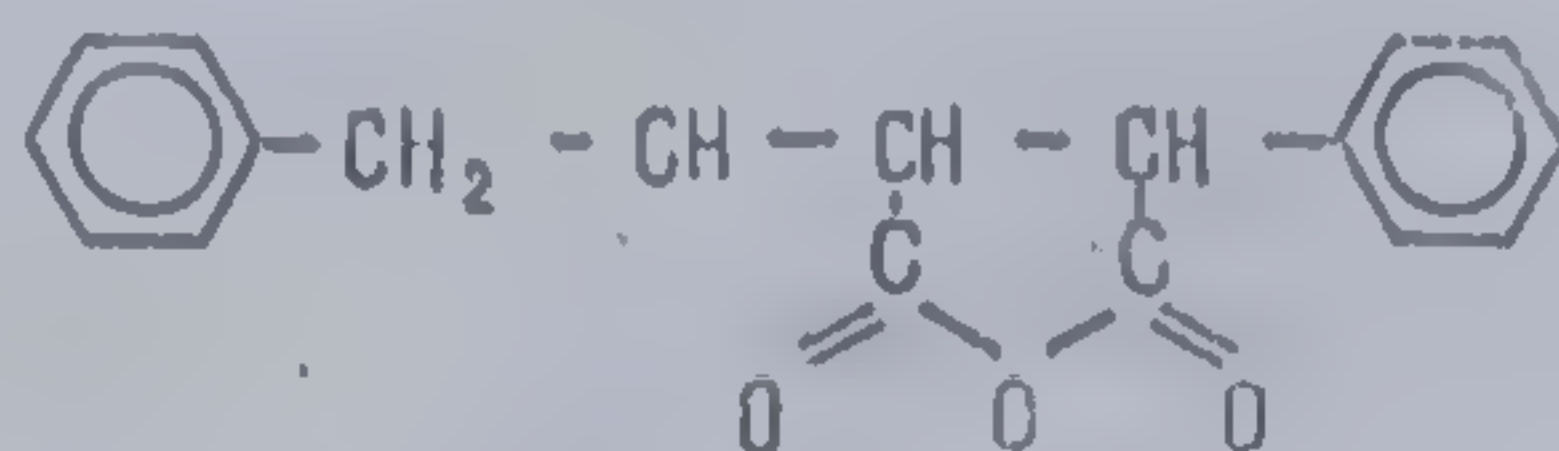
Atunci cînd *succesiunea unităților structurale de-a lungul lanțului nu este riguroasă*, polimerul obținut se numește *statistic*, ca în cazul reprezentat mai sus.

Cînd *unitățile structurale se succed cu regularitate*, rezultă un *copolimer alternat*. Un exemplu este copolimerul stirenului cu anhidrida maleică :

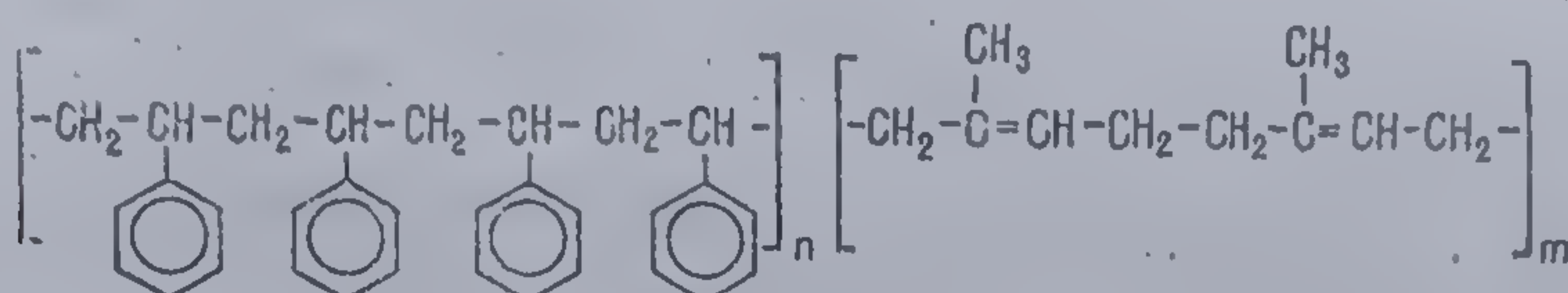




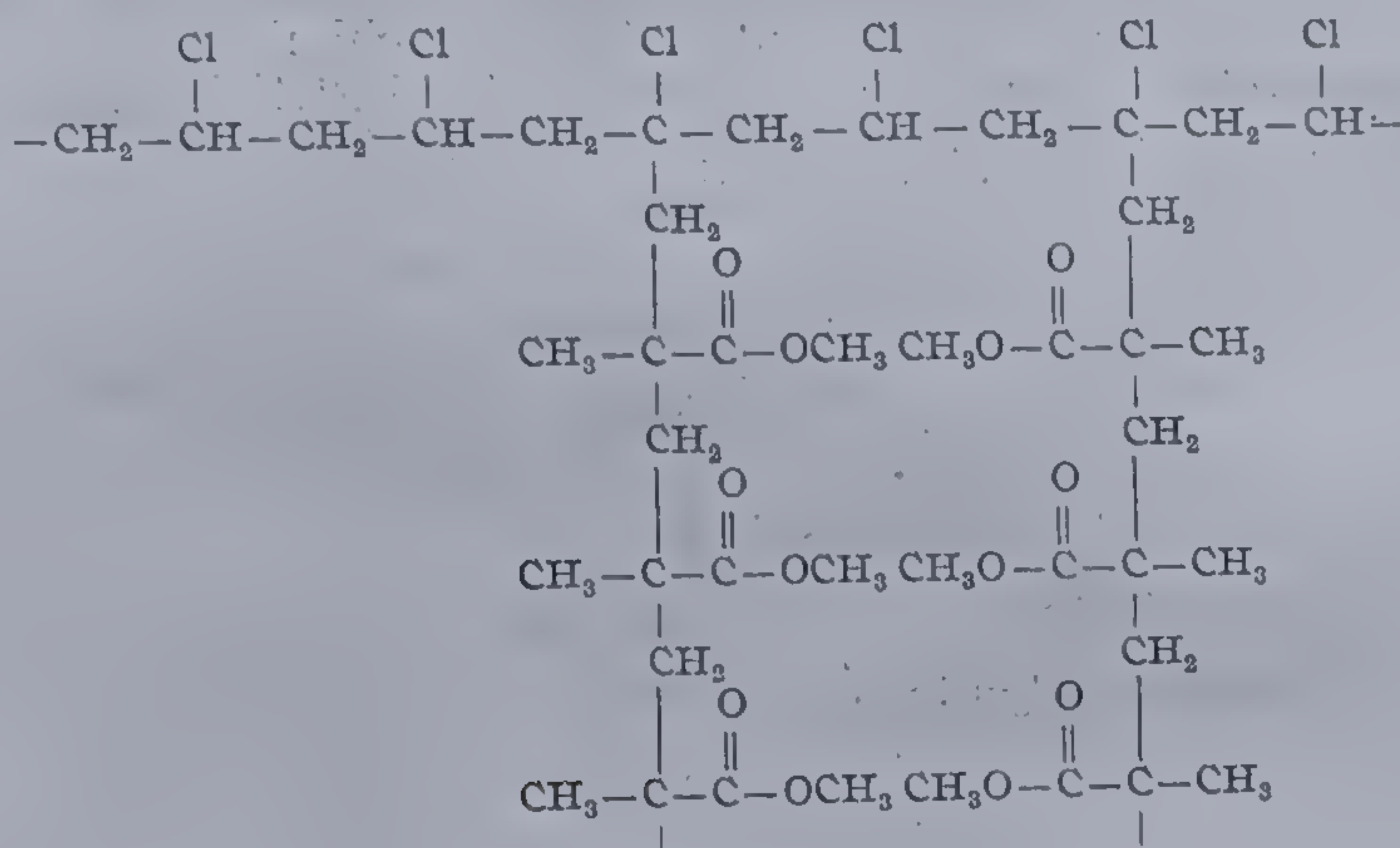
unitatea structurală caracteristică acestui copolimer este :



Alternarea riguroasă nu a unităților structurale, ci a grupurilor de unități aparținând celor doi constituenți generează *copolimeri secvențați* sau *bloc-copolimeri*; menționăm pentru a exemplifica acest tip bloccopolimerul stirenului cu izoprenul :



În sfârșit se cunosc *copolimerii ramificați*, formați dintr-un lanț principal și ramificații constituite din unități structurale diferite de ale catenei de bază : poli(clorură de vinil) grefată cu poli(metacrilat de metil) :



Luând în competiție un număr mai mare de monomeri, posibilitățile de reacție cresc foarte mult, iar varietatea structurilor devine practic nelimitată.

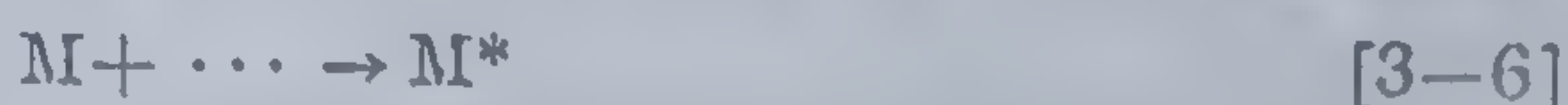
Reacțiile care conduc la obținerea compuşilor macromoleculari poartă denumirea de **polireacții**. Sînt cunoscute astăzi trei tipuri de polireacții :

- **polimerizarea**, produsele rezultate prin această metodă fiind denumite *polimerizate* ;
- **policondensarea**, furnizînd *policondensate* ;
- **poliaditia**, conducînd la obținerea *poliaductelor*.

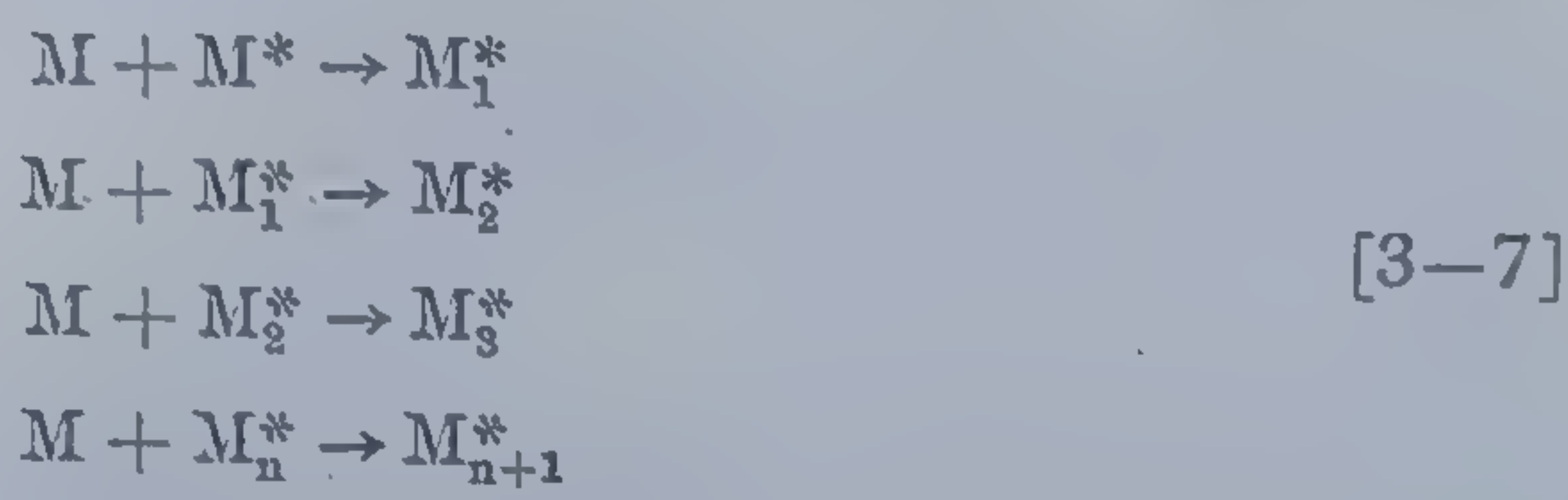


Polimerizarea, poate fi privită ca un caz particular al reacției în trepte, la care însă treptele se deosebesc în așa de mică măsură între ele, încât reprezintă de fapt etapele unui proces înălțuit *inițierea*, *creșterea lanțului* (propagarea) și *întreruperea*. Ea decurge între specii moleculare identice, iar formarea polimerului nu este însoțită de eliminarea unor molecule mici.

*Reacția de inițiere*, conduce la apariția promotorilor, prin transformarea unei molecule de monomer, în particulă activă cu caracter radicalic sau ionic. Notînd cu  $M$  molecule de monomer, reacția de inițiere se scrie:

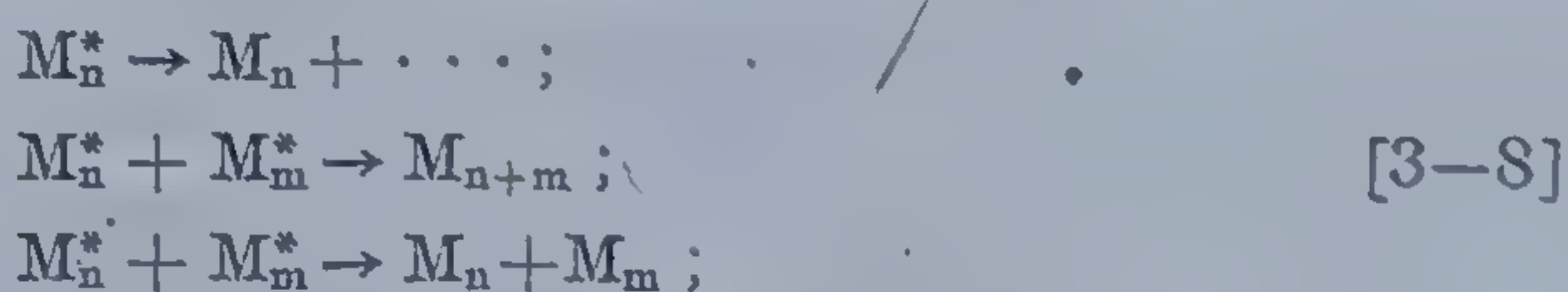


*Reacția de creștere sau propagare a lanțului*, consumă monomer, regenerînd simultan promotorul. Astfel un promotor apărut într-o singură reacție de inițiere, permite succesiunea unui număr uriaș de reacții de propagare:



Particularitatea reacției de propagare este de a genera promotori conținînd un mer în plus față de cel intrat în reacție. În această etapă dezvoltarea lanțului cinetic decurge simultan cu cea a lanțului molecular. Se cer deci elucidate două noi noțiuni: lanțul cinetic, reprezentînd succesiunea reacțiilor de propagare și cea de lanț molecular, — scheletul, catena principală a promotorului sau macromoleculei finite.

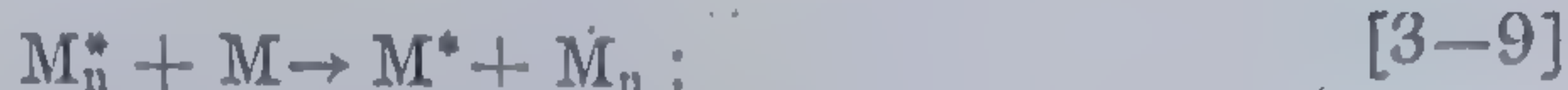
*Reacția de întrerupere*, oprește creșterea lanțului cinetic, împiedicînd continuarea creșterii lanțului, prin dezactivarea promotorului. Aceasta se poate realiza pe mai multe căi: adiție la alt tip de particulă, adiție la alt tip de promotor — recombinație, sau disproporționare:



Alături de aceste reacții obligatoriu prezente la orice polimerizare înălțuită, adesea se mai poate produce și un alt tip — *transferul de lanț*. Reacția de transfer, întrerupe de obicei creșterea lanțului material, stabilizînd promotorul, dar poate continua lanțul cinetic prin noile particule active generate în timpul realizării sale. Dacă acestea din urmă vor fi prea stabile ea se va transforma într-o reacție de întrerupere, oprind și lanțul cinetic. Transferul de lanț se produce către particule stabile — monomer, solvent, macromolecule. Transferul către polimer poate produce centre de ramificare a catenei, dacă macromolecula stabilă primește electronul neîmpre-



recheat nu la extremitate, ci undeva de-a lungul lanțului. Diferitele reacții de transfer se pot schematiza prin:

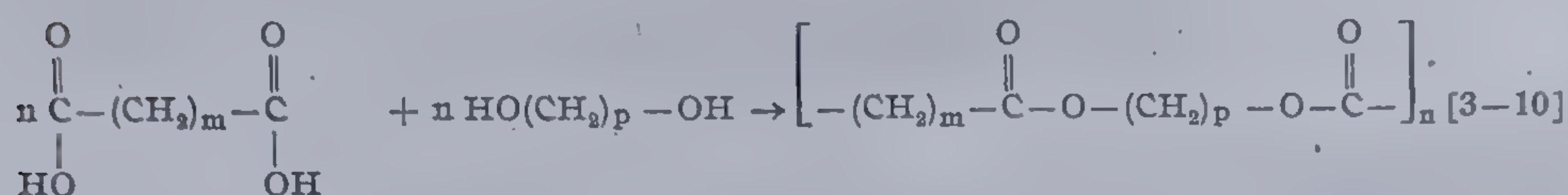


S, M, P — reprezintă respectiv solvent, monomer, polimer.

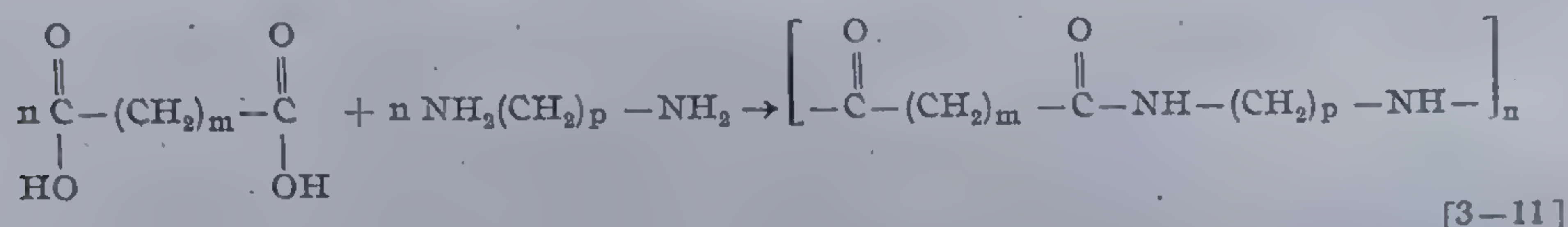
De obicei noul promotor creat, favorizează creșterea unei noi catene, care continuă pînă cînd o nouă reacție — de întrerupere sau transfer — îi pune capăt.

**Policondensarea**, este o reacție intermoleculară, ce decurge în trepte, între specii moleculare bi- sau polifuncționale. Interacțiunea grupelor funcționale se realizează prin eliminarea unor molecule mici:  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $ROH$ , etc.

Tipică poate fi considerată reacția unui acid dicarboxilic cu un glicol:

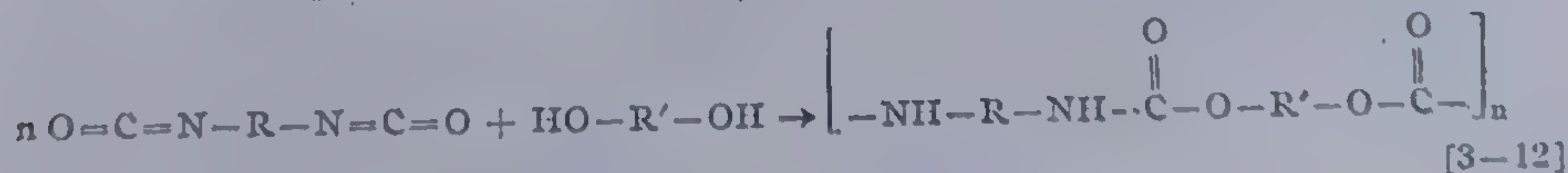


sau a unui acid dicarboxilic cu o diamină:



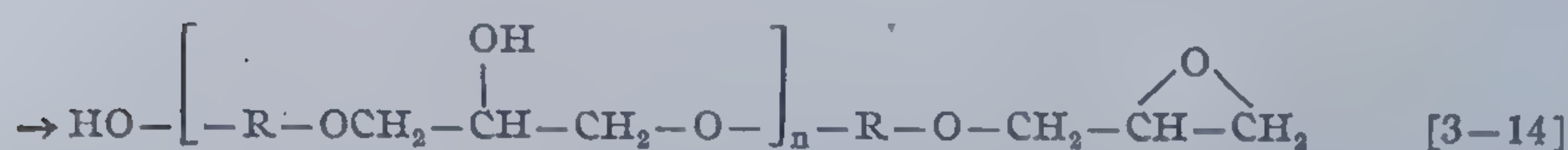
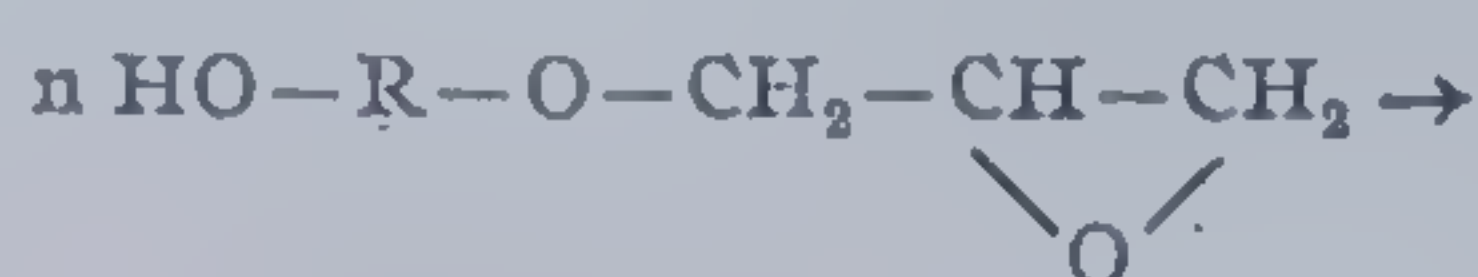
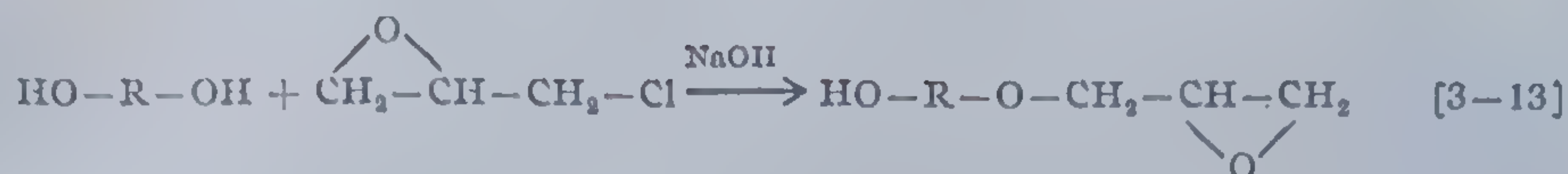
O particularitate interesantă a procesului de policondensare constă în faptul că alături de compuși cu masă moleculară mare rezultă și alții — micromoleculari — „oligomeri”, produși ciclici. Oligomerii conțin drept terminații aceleași tipuri de funcțiuni chimice ca și substanțele inițiale, dar diferă prin masa lor moleculară, reprezentînd dimeri, trimeri, tetrameri, etc.

**Poliadiția**, este reacția favorizată, ca și în cazul policondensării de prezența unor parteneri cel puțin bifuncționali, care permit formarea compușilor macromoleculari fără eliminarea secundară a unor molecule mici. Ea poate conduce la obținerea celor mai variate clase de compuși, tipică fiind pentru sinteza poliuretanilor:





poliepoxizilor :



Polireacțiile discutate furnizează fie polimeri izo- sau homocatenari, ale căror lanțuri de bază sînt constituite din aceeași specie atomică, sau heterocatenari cînd la alcătuirea acestora participă doi atomi neidentici.

### 3.4. DEFINIȚII ȘI NOTAȚII [105, 109]

Notații :

- $M$  — masa moleculară
- $GP$  — gradul de polimerizare
- $N$  — număr de moli
- $m$  — masa în g
- $v$  — volumul

Notații privind concentrația :

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \text{ — fracție gravimetrică.}$$

$$\rho_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2} \text{ — fracție volumetrică}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ — fracție molară}$$

$$x_2^* = \frac{GPn_2}{n_1 + GPn_2} \text{ — fracție molară de bază}$$

$$c = \text{g/unitatea de volum soluție (se exprimă în cm}^3, \text{ ml sau l)}$$

$$c_m = \text{moli/unitatea de volum}$$

$$c_m^* = \text{moli de bază/unitatea de volum}$$

### Masa moleculară, gradul de polimerizare, polimolecularitatea

S-a mai arătat, că spre deosebire de substanțele pure micromoleculare, compușii macromoleculari nu constau din molecule identice, caracterizate printr-o masă moleculară bine definită. Polireacțiile conduc de obicei la for-



marea unor adevărate serii polimer-homoloage, doar unele albumine fiind relativ unitare din punct de vedere al gradului de polimerizare. Cum însă proprietățile homologilor variază neînsemnat, separarea polimerului în termeni individuali este practic imposibilă și de multe ori inutilă. Unele metode de fracționare, avînd la bază variația solubilității, vitezei de difuzie sau de sedimentare, etc., cu gradul de polimerizare, permit fracționarea seriei polimer-homoloage în limite relativ apropiate. Astfel la compuşii macromoleculari, chiar fracționați, masa moleculară reprezintă întotdeauna o medie statistică  $\bar{M}$ .

Pentru a defini diferite valori medii, se ia în considerare un sistem format din molecule de diferite mărimi, caracterizat prin:

$M_0$  — masa unității structurale;

„specia  $i$ ” — totalitatea macromoleculelor cu grad de polimerizare  $i$ ;

$M_i = iM_0$ , masa moleculară a unei macromolecule din specia  $i$ ;

$N_i$  = numărul de macromolecule aparținînd speciei  $i$ ;

$w_i = N_i M_i = i N_i M_0$  — masa speciei  $i$ .

### Media numerică

Un ansamblu heterogen de macromolecule poate fi caracterizat simplu, calculînd media numerică a mărimilor sale. Astfel *gradul de polimerizare mediu numeric*,  $\overline{GPn}$ , poate fi definit ca *raportul dintre numărul total de unități structurale, existent în numărul total de macromolecule*:

$$\overline{GPn} = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i} \quad [3-15]$$

(însușirea se poate extinde la toate speciile).

Această formulă se poate scrie:

$$\overline{GPn} = \sum_i i \left( \frac{N_i}{\sum_i N_i} \right), \quad [3-16]$$

ceea ce înseamnă de fapt definirea sa, ca suma gradelor de polimerizare caracteristice tuturor speciilor prezente afectată de raportul  $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$  dintre numărul macromoleculelor speciei  $i$  și numărul total de macromolecule.

Înlocuind  $N_i$  prin  $\frac{m_i}{M_i}$ , rezultă o expresie determinată de masa fiecărei specii:

$$\overline{GPn} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{i}} \quad [3-17]$$

Asemănător se definește *masa moleculară medie numerică*:

$$\bar{Mn} = M_0 \cdot \overline{GPn} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i M_i \left( \frac{N_i}{\sum_i N_i} \right), \quad [3-18]$$



reprezentînd deci suma maselor moleculare caracteristice diferitelor specii prezente afectată de coeficientul  $\frac{N_i}{\sum_i N_i}$ , definit anterior.

Se observă că  $\sum_i N_i M_i = \sum_i m_i$  — reprezintă masa totală a compusului macromolecular. Astfel masa moleculară medie numerică reprezintă raportul dintre masa totală a probei și numărul macromoleculelor existent în ea.

Este de subliniat că valoarea medie numerică a masei moleculare este sensibil afectată de existența unui număr redus de macromolecule cu masă mică.

Experimental, mediile numerice se evaluează cu ajutorul metodelor ce permit numărarea moleculelor prezente într-o cantitate cunoscută de compus macromolecular și anume cele avînd la bază determinarea proprietăților coligative: ebuliometrie, osmometrie, dozarea grupelor terminale caracteristice lanțului macromolecular.

### Media gravimetrică

Gradul de polimerizare mediu gravimetric  $\overline{GP}_n$ , se definește ca suma gradelor de polimerizare, aparținînd diferitelor specii prezente, fiecare fiind afectat de raportul  $\frac{m_i}{\sum_i m_i}$  — dat de raportul masei speciei și masa totală a probei:

$$\overline{GP}_n = \sum_i i \left( \frac{m_i}{\sum_i m_i} \right), \quad [3-19]$$

care se exprimă în funcție de numărul macromoleculelor cu care contribuie fiecare specie:

$$\overline{GP}_n = \frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i}, \quad [3-20]$$

iar masa moleculară gravimetrică:

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \left( \frac{m_i}{\sum_i m_i} \right); \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad [3-21]$$

Rezultă, cercetînd relațiile scrise, că spre deosebire de cazul precedent, în acest caz o importanță determinantă o au tocmai macromoleculele cu masă ridicată.

### Alte medii

Diferite metode, ca cea viscozimetrică sau ultracentrifugarea permit definirea altor medii decît cele discutate.

Fie un parametru  $F$ , al unei mărimi fizice — corelat cu masa moleculară  $M$  a produsului studiat prin relația:  $F = kM^a$ . În cazul unei probe izomoleculare acest parametru asigură determinarea certă a masei moleculare; dimpotrivă atunci cînd proba constă dintr-un ansamblu de macro-



molecule heterogene, se obține o valoare medie care depinde în mod necesar de exponentul  $a$ .

În adevăr, pentru un asemenea ansamblu, contribuția  $i$  a fiecărei specii  $i$  fiind  $F_i = kM_i^a$ , parametrul total  $F = \sum_i F_i f_i$  unde  $f_i$  este frecvența cu care intervine  $F_i$  în expresia masei moleculare  $M_i$ :

$$f_i = \frac{\sum_{j=i} M_j}{\sum_i \sum_{j=i} M_j} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}, \quad [3-22]$$

ținând seama de expresia lui  $F$ :

$$F = \frac{\sum_i F_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = k \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i}. \quad [3-23]$$

Pentru a defini noua medie, se consideră că față de parametrul ales, compusul macromolecular se comportă ca un ansamblu izomolecular din punct de vedere al masei,  $\bar{M}_{exp}$ , denumită *masă moleculară medie experimentală* se poate exprima deci prin:

$$\bar{F} = k (\bar{M}_{exp})^a. \quad [3-24]$$

Identificînd cele două expresii ale lui  $F$ , rezultă:

$$\bar{M}_{exp} = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}. \quad [3-25]$$

În cazul determinărilor viscozimetrice  $a$  este cuprins între 0,5 și 1; se vorbește în acest caz de masă moleculară „viscozimetrică”.

În sfîrșit, atunci cînd în metoda de ultracentrifugare, distribuția radială a macromoleculelor se măsoară cu ajutorul indicelui de refracție, masa moleculară obținută, reprezintă o medie  $Z$ , definită prin:

$$\bar{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}. \quad [3-26]$$

### Evaluarea polimolecularității

Mediile definite informează asupra polimolecularității probei studiate. În adevăr, valorile lor egale pentru compușii izomoleculari, diferă din ce în ce mai mult cu heterogenitatea polimerului; ele se dispun în același timp în ordinea:

$$\bar{M}_m \leq (\bar{M}_{exp})^a < 1 \leq \bar{M}_p \leq \bar{M}_z \quad [3-27]$$

În sfîrșit prin compararea heterogenității moleculare a diferiților compuși, se definește un *indice de polimolecularitate*  $I$  prin raportul maselor moleculare, gravimetrică și numerică:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}. \quad [3-28]$$



Acest indice ia valoarea 1 pentru un ansamblu omogen și devine supra-unitar pentru sisteme polimoleculare, abaterea de la unitate fiind cu atât mai ridicată cu cât heterogenitatea este mai avansată.

Tabela 8 redă dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției.

Tabela 8

Dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției [12]

| Tipul polireacției   | $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ |
|--|-----------------------------|
| Polimer izomolecular teoretic                              | 1,000                       |
| Polimerizare anionică                                      | 1,01–1,05                   |
| Polimerizare radicalică, întrerupere prin recombinație     | 1,5                         |
| Polimerizare radicalică, întrerupere prin disproporționare | 2,0                         |
| Policondensare   | 2–5                         |
| Polimeri vinilici obținuți cu grade mari de conversie      | 5–10                        |
| Polimeri obținuți cu autoaccelerare                        | 8–30                        |
| Polimeri de coordinație ramificați                         | 20–50                       |

O estimare mai riguroasă a polimolecularității este posibilă calculând media pătrată a erorilor maselor moleculare ( $\sigma$ ), caracteristice diferitelor specii, luând în considerare masa moleculară medie numerică.

Pentru o masă  $M_i$  eroarea este:

$$\epsilon_i = |M_i - \bar{M}_n|, \quad [3-29]$$

frecvența sa:

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}. \quad [3-30]$$

Conform condiției impuse:

$$\sigma^2 = \sum_i f_i \epsilon_i^2 = \sum_i f_i (M_i - \bar{M}_n)^2, \quad [3-31]$$

mai departe, dezvoltând paranteza și înlocuind  $f_i$  cu valoarea sa:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} - 2\bar{M}_n \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} + \bar{M}_n^2, \quad [3-32]$$

reamintind că masele moleculare medii numerice și gravimetrice se definesc respectiv prin:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{și} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}, \quad [3-33]$$

expresia precedentă devine:

$$\sigma^2 = \bar{M}_n (\bar{M}_w - \bar{M}_n), \quad [3-34]$$

de unde:

$$\sigma = \sqrt{\bar{M}_n (\bar{M}_w - \bar{M}_n)}. \quad [3-35]$$

Este de notat că în cazul unei distribuții gaussiene, funcțiunea de frecvență se exprimă prin ecuația:

$$f(M_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(M_i - \bar{M}_n)^2}{2\sigma^2}}, \quad [3-36]$$

și este perfect definită când se cunoaște  $\sigma$  și  $\bar{M}_n$ .



# 4 CLASIFICAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Numeroase materiale cum ar fi lemnul, cauciucul, bumbacul, pielea, etc. au fost cunoscute și utilizate de oameni aproape de la începutul existenței lor. În ultimul secol, mai întâi lent și apoi din ce în ce mai rapid acestora li s-a adăugat un număr impresionant de noi produse, mai întâi artificiale și ulterior sintetice. Ținând seama că natura macromoleculară a polimerilor se cunoaște doar de circa 50 de ani, este de la sine înțeles că *încercările inițiale de grupare și sistematizare* a acestor compuși au avut un *caracter empiric* și cum era și firesc au pornit de la *proveniență*.

În esență, acest tip de clasificare, cuprinzând toate formele în care a apărut, rezultă din tabela 9.

Tabela 9

Împărțirea polimerilor după origine [116]

| a              | Polimeri  |  |   |                                   |              |
|----------------|---|--|---|-----------------------------------|--------------|
| b              | Substanțe naturale polimere, neînnobilate             |  | Materiale artificiale polimere          |                                   |              |
| c              | Substanțe naturale polimere neînnobilate              | Substanțe naturale polimere înnobilate | Materiale polimere sintetice            |                                   |              |
| d              | Substanțe naturale polimere înobilate și neînnobilate |  | Materiale polimere sintetice            |                                   |              |
| e <sub>1</sub> | Substanțe naturale polimere neînnobilate              | Substanțe naturale polimere înobilate  | Policondensate (Polimeri de condensare) | Polimerizate (Polimeri de adiție) |              |
| e <sub>2</sub> | Substanțe naturale polimere neînnobilate              | Substanțe naturale polimere înnobilate | Policondensate                          | Poliaducte                        | Polimerizate |

În coloana  $e_2$  se redă, după noi, forma cea mai corectă, valabilă și astăzi, cea din coloana  $e_1$  corespunde accepțiunii engleze și are la bază lucrările lui W. H. Carothers în sfârșit împărțirea din  $b$  este cea mai veche,



astăzi cu totul necorespunzătoare. Astfel analiza a două exemple dintre cele mai cunoscute — celuloza și cauciucul — arată că delimitarea făcută între polimerii „naturali” și „artificiali” este cu totul nejustificată și anume: celuloza transformată chimic în triacetatul de celuloză, conducînd deci la un polimer artificial, este comparabilă doar cu cauciucul clorurat, dar nu și cu cel vulcanizat. Rezultă că este mai corect să se includă compușii macromoleculari în nobilați în clasa celor naturali, cărora să li se opună polimerii sintetici.

H. S t a u d i n g e r, în anul 1920 [117] într-un articol „Asupra polimerizării” realizează indirect primul pas către o clasificare sistematică a polimerilor, pe care-i împarte în două categorii: produse de polimerizare (polistiren, cauciuc natural) și „produse de polimerizare prin condensare” în care include „aldolpolimerizatele”, reprezentînd de fapt aldolpolicondensate.

Diferențierea polimerilor de adiție de cei de policondensare, făcută de către W. H. C a r o t h e r s în 1929 [118], constituie de fapt prima încercare de organizare sistematică a polimerilor, deși el clasifică în principal metodele de obținere și mai puțin produsele.

Creșterea impresionantă a numărului de polimeri, apariția și punerea la punct a numeroase noi metode de sinteză, cunoașterea tot mai amănunțită a proprietăților și utilizărilor acestora, dezvoltarea schimbului de produse industriale, furnizate de acest domeniu, realizat între diferite țări, impunea imperios sistematizarea membrilor acestei mari clase, ceea ce a avut ca rezultat creerea a numeroase sisteme mai mult sau mai puțin satisfăcătoare.

Unele *clasificări* au avut ca obiectiv ordonarea întregii clase a compușilor macromoleculari, utilizînd drept criteriu îmbinarea a cel puțin două principii: de obicei cel al *originii cuplat fie cu structura catenei, fie cu proprietățile fizice, cu starea moleculară a polimerului*, etc. Cele mai cunoscute împărțiri realizate pe această bază au fost în *polimeri organici și anorganici* sau o altă variantă — în *organici, anorganici și „semiorganici”*, în *polimeri constituiți din molecule liniare* (neretificate, termoplastici) și *polimeri constînd din rețele spațiale* (reticulați, rigidizați, vulcanizați sau termoelastici), în *polimeri amorfși și cristalini* (sau parțial cristalini) [116—132], etc.

Din această categorie a clasificărilor generale vom prezenta succint doar cîteva care ni se par mai semnificative.

În cartea sa „Die makromolekulare Chemie”, recunoscută și astăzi ca una dintre lucrările valoroase ale domeniului H. M a r k (capitolele D—H), face diferențierea polimerilor în *catenari, reticulați și spațiali*, împărțirea în substanțe naturale și de sinteză fiind lăsată deoparte, căci arată el: „ea nu se mai întîlnește astăzi nici măcar în chimia organică. Noi includem de aceea cauciucul printre substanțele hidrocarbonate, înalt moleculare”.

Prezentăm mai jos sistematizarea polimerilor făcută de K. H. M e y e r și H. M a r k [123]:

Capit. C — Polimeri anorganici

I — Polimeri anorganici catenari

II — Polimeri anorganici reticulari



- III — Polimeri anorganici din rețele spațiale  
 Capit. D — Polimeri înalți hidrați de carbon și derivați  
 Capit. E — Polimeri eteri, ester, sulfuri, etc.  
 Capit. F — Celuloză și derivați  
 Capit. G — Substanțe însoțitoare ale celulozei. Polizaharide vegetale și animale  
 Capit. H — Proteine.

Principiile de care fac uz autorii în această împărțire sînt structura chimică și starea moleculară. Se pare că prin combinarea acestor doi parametri se obțin cele mai prețioase indicații cu privire la cunoașterea unui polimer.

O altă clasificare generală a polimerilor, realizată în mod inspirat de către B. O o m [116], care reunind într-un criteriu — principiul de origine (înțelegînd prin acesta — metodele de sinteză) și un principiu bazat pe proprietăți, obține un sistem foarte bine fortificat (tabela 10). Interesantă este subîmpărțirea termoplastelor în trei grupe:

Tabela 10

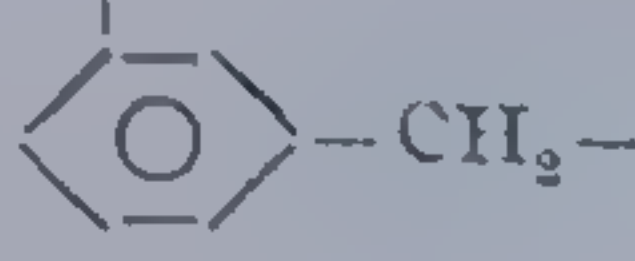
Clasificarea polimerilor înalți industriali primari și derivați [116]

|  |  | Polimeri<br>de policondensare   | Polimeri<br>de polimerizare  | Polimeri naturali<br>transformați  |
|--|--|---|--|--|
| Molecule termo-<br>plastice liniare                  | Temperatura<br>de tranziție<br>de ordinul II<br>coborîtă :<br>cauciucuri   | Polidimetil<br>siloxani<br>(3 grupe, 1 ex.)                           | Poliolefine<br>Poliizobutenă<br>(4 grupe, 9 ex.)   |  |
|  | Temperatura<br>de tranziție<br>de ordinul II<br>ridicată :<br>rășini       | Rășini fenolice<br>(6 grupe, 6 ex.)                                   | Polihaloolefine<br>(excepție<br>compuşii vini-<br>lici) 9 grupe,<br>9 subgr. 26 ex.                            | Derivați celulozici<br>regenerați, cau-<br>ciucoși (4 grupe,<br>2 subgr. 16 ex.) |
|  | Cristalizare<br>spontană :<br>materiale ce<br>formează<br>fibre            | Poliamide<br>(din acizi<br>bibazici și<br>diamine,<br>2 grupe, 3 ex.) | Poliolefine<br>(5 grupe, 5 ex.)  |  |
| Macromolecule<br>termoreactive cu<br>rețea spațială  | Temperatura<br>de tranziție<br>de ordinul II<br>ridicată :<br>rășini       | Rășini fenolice<br>6 grupe,<br>11 ex.)                                | Polimeri vini-<br>lici cu mai<br>mult de o<br>grupă vinilică<br>în monomer<br>(6 grupe,<br>7 subgr.,<br>4 ex.) | Derivați de protei-<br>ne, cauciucuri<br>rigide (2 grupe,<br>2 ex.)              |
| Macromolecule<br>elastomere lini-<br>are, reticulate | Temperatura<br>de tranziție<br>de ordinul II<br>coborîtă : cau-<br>ciucuri | Vulcanizate :<br>polidimetil-<br>siloxani<br>(3 grupe,<br>1 ex.)      | Vulcanizate :<br>polidiolefine<br>(2 grupe,<br>6 ex.)  | Cauciuc natural<br>vulcanizat<br>(1 ex.)   |



Tabela 11

Sistemul de clasificare a compușilor macromoleculari. Nomenclatura și clasificarea compușilor macromoleculari [126]

| Grupa   | Subgrupa                      | Denumirea                               |                                | Formula   |
|---|-------------------------------|---|--------------------------------|---|
|   |                               | Științifică                             | Uzuală                         |   |
| 1   | 2                             | 3                                       | 4                              | 5   |
| Compuși macromoleculari carbocatenari saturați                                      |                               |   |                                |   |
| Hidrocarburi<br>uzuale  | Nesubstituite                 | Poli(metilene)                          | Polietilena                    | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   |
| Halosubstanțe<br>uzuale   | Monohalogenuri<br>substituite | Poli(cloretilene)                       | Poli (clorura de<br>vinil)     | $-\text{CH}-\text{CH}_2-$<br> <br>Cl  |
| Amine uzuale  | Monoamine                     | Poli(aminoetilene)                      | Poli(vinilamina)               | $-\text{CH}-\text{CH}_2-$<br> <br>NH <sub>2</sub>                                     |
| Nitrili   | Mononitrili                   | Poli(cianoetilenă)                      | Poli(acrilonitril)             | $-\text{CH}-\text{CH}_2-$<br> <br>CN  |
| Compuși macromoleculari carbocatenari nesaturați                                    |                               |   |                                |   |
| Hidrocarburi  | Nesubstituite                 | Poli(butenă<br>2-ilenă 1,4)             | Polibutadienă                  | $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$   |
| Halosubstituite   | Monohalogenuri<br>substituite | Poli(2 clor butenă<br>2, ilenă 1,4)     | Policloropren                  | $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$<br> <br>Cl                             |
| Compuși macromoleculari carbocatenari, conținând nuclee aromatice și hidroaromatice |                               |   |                                |   |
| Hidrocarburi<br>cu nuclee<br>hidroaroma-<br>tice, fenoli<br>obișnuiți               | Fără grupe<br>metilenice      | Poli(ciclohexame-<br>tilene)            |                                | $-\text{CH}-\text{CH}-$<br> <br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>OH                 |
|   | Cu o grupă<br>metilenică      | Poli(2 hidroxifeni-<br>lene, 1,3-metil) | Rășini fenol<br>formaldehydice |  |
| Compuși macromoleculari heterocatenari  |                               |   |                                |   |
| Compuși con-<br>ținând oxigen   | Eteri                         | Poli(hidroximetil-<br>lene)             | Paraform                       | $-\text{O}-\text{CH}_2-$  |
| Compuși con-<br>ținând sulf   | Polisulfuri                   | Poli(tetratloctilenă)                   | Tiocol                         | $-\text{S}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  |



Împărțirea polimerilor în funcție de starea moleculară și natura forțelor intermoleculare [127]

|                          | Starea moleculară                 |                            | Formă fibrilară  | Formă de rețea spațială                                  |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|--|
| Forțe intermoleculare    | <i>Capacitate de prelucrare</i>   |                            | (netensionat sau ridică tensiunea)                     | ridică tensiunea   |
|                          | Situția temperaturii de congelare | Prin încălzire se înmoaie  | Întii elastic-plastic, la temp. înalte posibil plastic | Numai elastic-plastic posibil                            |
|                          |                                   | Capacitatea de plastifiere | da   | nu   |
|                          | Comportare față de solvenți       |                            | Umflare nelimitată solubil                             | Umflare limitată   |
| Mici (polimeri plastici) | Cristalinitate parțială la 20°C   |                            | Polaritatea unităților structurale                     | Starea la 20°C. Exemplu                                  |
|                          | Sub 20°C                          | Nu                         | Mică   | 2) Grupă Plastic-elastic: cauciuc plastifiat             |
|                          | Peste 30°C                        | Posibil                    | Mică dacă este parțial cristalin; contrar este mare    | 4) Grupă Rigid elastic: rășini fenolice și cauciuc rigid |



- *asemănătoare cauciucului plastifiat* (amorfe, domeniu de congelare coborât);
- *rășinoase* (amorfe, domeniu de congelare ridicat);
- *ce pot forma fibre* (parțial cristaline),

care permite delimitarea termoplastelor amorfe de cele parțial cristaline. În clasificarea sa, O o m reprezintă pe ordonată doi parametri — unul fundamental, starea moleculară a polimerilor și un altul derivat, o proprietate a acestora și anume rigiditatea. Acești parametri permit încadrarea tuturor polimerilor într-o anumită clasă. Abscisa este împărțită între poli-condensate, polimerizate și substanțe transformate. Polimerizatele și poli-condensatele alcătuiesc marea categorie a polimerilor sintetici, existând alături de cei artificiali, însă compușii naturali sînt excluși din această clasificare. Cauciucul natural este privit în clasificarea lui B. O o m ca un material natural transformat.

Totuși clasificarea sa, perfecționată în sensul menționat ar putea constitui cea mai bună schemă pentru un sistem general de clasificare a polimerilor.

În 1953, după cercetarea a 15 sisteme mai vechi V. V. K o r ș a k prezintă o propunere proprie, care permite o trecere în revistă generală a polimerilor, încercînd în același timp introducerea nomenclaturii raționale. Criteriul ce stă la baza divizării compușilor macromoleculari în clasificarea lui V. V. K o r ș a k este *natura atomilor ce constituie lanțul*. Sistemul oferă o bună vedere de ansamblu, utilizează numai parametri fundamentali și atinge un grad mare de naturalețe. El se poate urmări în tabela 11.

O. L e u c h s, într-o lucrare de amploare, publicată în trei etape, denumită „Die hochpolymeren Werkstoffe”, intenționează o privire de ansamblu asupra polimerilor cunoscuți. În prima parte referitoare la „proprietățile moleculei și proprietățile substanței” delimitează domeniul și definește *parametrii* utilizați în sistematizare: unul *fundamental* — *starea moleculară* și un altul *derivat* din acesta — *forțele intermoleculare*. Rezultatele obținute se pot urmări în tabela 12. Realizează o împărțire a domeniului general în patru părți, putînd fi exemplificate prin cele mai reprezentative grupe de polimeri — cauciuc, cauciuc plastifiat, nylon și rășini fenolformaldehidice. Împărțirea este simplă, este clară, dar nu răspunde celor mai înalte exigențe [127].

Partea a doua a lucrării lui, conține o clasificare generală, însoțită de un indicator alfabetic cu privire la denumirile chimice și comerciale ale compușilor macromoleculari, după cum urmează [128]:

1. Grupa poliene
- 1.1. Grupa polimonoene
- 1.1.1. Grupa polivinil
- 1.1.1.1. Polietilenă
- 1.1.1.2. Polipropilenă, etc.
- 1.1.3. Grupa polifluorcarburi
- 1.2. Grupa polidlene
- 1.2.1. Polibutadienă, etc.
2. Grupa polietin
- 2.1. Polidlioli
- 2.2. Polizaharide



3. Grupa poliesteri
  - 3.1. Poliesteri saturați
  - 3.2. Poliesteri nesaturați
4. Grupa poliamide
5. Grupa rășini alchidice
6. Materiale polimere organice obișnuite
7. Materiale polimere semiorganice
8. Materiale polimere anorganice

Sînt cuprinși aproximativ 100 de polimeri.  
Exemplu de discutare a fiecărui polimer

| Nr. crt. | Unități de bază micromoleculare | Tipul de polimerizare | Termo-plastic         | Formula chimică (Simbolul grupei sau unitatea structurală)  | Agentul de reticulare | Termo-elastic              | Denumirea comercială       |
|----------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1.2.2.   | cis-izo-pren                    | A                     | Cauciuc materie primă | $  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{C} = \text{C} \\    \quad   \\  -\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2-  \end{array}  $ | S                     | Cauciuc natural vulcanizat | Cauciuc vulcanizat (Gummi) |

Recent, plecînd de la două modele de clasificare a copolimerilor, discutate în literatura de specialitate de către J. T e c h e l [134] și G. C. K o l e ș - n i k o v [135] s-a preconizat, prin combinarea și generalizarea lor, un sistem avînd drept *criteriu*, pe de o parte *numărul de monomeri* participînd la construirea lanțului macromolecular și pe de altă parte, *structura catenară obținută*. Sistemul este codificat, cîte o cifră desemnînd cei doi parametri amintiți (prima — redă numărul monomerului, cea de a doua — structura lanțului macromolecular):

- 1 — dintr-un monomer: *polimer homocatenar, unipolimer*
- 2 — din doi monomeri: *polimeri heterocatenari, bipolimer*
- 3 — din trei monomeri: *polimeri heterocatenari, terpolimer*
- 4 — din patru monomeri: *tetrapolimer*
- 5 — din cinci monomeri: *pentapolimer*
- 6 — din șase monomeri: *hexapolimer*
- 1 *polimer singular* (dintr-un monomer)
- 2 *copolimer alternat*
- 3 *copolimer statistic*
- 4 *bloccopolimer*
- 5 *copolimer grefat*

Dacă se impune caracterizarea mai amănunțită a termenilor incluși în clasificare, de exemplu indicații cu privire la natura catenelor principale și secundare, etc, se pot introduce noi cifre de cod.

Se apreciază că acest tip de sistem, cu totul general, cuprinzînd polimeri și copolimeri, avînd drept criteriu numărul de monomeri, prezintă o bază



de clasificare mult mai sigură, decât altele întemeiate pe natura unității structurale — cu totul discutabilă la copolimerii statistici, sau starea moleculară, greu de stabilit la polimerii ramificați:

Credem că această clasificare este interesantă și s-ar impune prin simplitatea și caracterul său general, dar este susceptibilă de discuții, schimbând după părerea noastră conținutul termenului heterocatenar, care în accepțiunea actuală redă existența de-a lungul unui lanț macromolecular a cel puțin doi atomi diferiți, iar în sensul acordat în cadrul acestei clasificări exprimă existența în catenă a cel puțin doi monomeri indiferent dacă aceștia conțin sau nu un heteroatom și de asemenea al termenului de copolimer, fiind incluse în această categorie și produsele de policondensare.

În afară de sistemele de clasificare generale, deja discutate, alte numeroase încercări au avut ca scop *sistematizări parțiale*, referindu-se fie la domeniul *polimerilor sintetici*, fie la *grupe mai mici de polimeri*: poliamide, cauciucuri, etc. Altele și-au propus *clasificarea copolimerilor*, a *copolimerilor bloc și grefați* etc. [123, 133—143]. Se pot da numeroase exemple, dar ne vom referi și în acest caz doar la câteva mai sugestive.

Astfel A. L. Trumbull și A. W. Sloan prezintă un interesant sistem de clasificare a polimerilor sintetici, modern, mai ales pentru etapa în care a fost conceput, la baza împărțirii stînd *natura atomilor catenari*. Deși se referă la un domeniu parțial, clasificarea poate fi ușor extinsă la toți polimerii [140]:

#### Polimeri sintetici

##### I Anorganici

##### II Organici

##### (A) Polimeri saturați, conținînd doar atomi de carbon în macromoleculă

###### (a) hidrocarburi

###### (b) hidrocarburi substituite

###### (1) conținînd halogen (obținute din halogenuri vinilice)

###### (2) conținînd grupări acide, esterice, nitrilice, etc.

###### (3) copolimeri din 1,2

##### (B) Polimeri nesaturați, conținînd doar atomi de carbon în macromoleculă

###### (a) hidrocarburi (polimeri ai butadienei și ai homologilor ai monomerilor conținînd mai mult decît o legătură dublă).

###### (b) copolimeri ai butadienei și homologilor

###### (c) polimerii butadienei și ai homologilor conținînd halogeni

###### (d) polimeri ai butadienei și homologilor cu grupări acide, esterice, nitrilice

###### (e) derivați ai butadienei și homologilor cu grupări acide esterice, nitrilice

###### (f) tioplaste

##### (C) Polimeri care conțin în lanț O, N, C și chiar sulf

###### (a) polimeri amidici (poliamide)

###### (b) polimeri esterici (poliesteri)

###### (1) esteri alifatici

###### (2) rășini alchidice

##### (D) Derivați celulozici

##### (E) Derivați ai ureei

##### (F) Produsele de reacție ale derivaților fenolici cu aldehidele

##### (G) Derivați ai cauciucului natural

###### (a) termoprene

###### (b) produse de reacție obținute sub acțiunea clorurii stannice, de aluminiu, etc.

###### (c) produsele de reacție cu acizii halogenați

###### (d) produsele de reacție cu halogenii







## Exemple :

- (1) H=polistiren izotactic; S=polistiren amorf, tip I D, copolimer grefat homocatenar, cristalin-amorf.  
(2) H=poli(metacrilat de metil); S=poliester cristalin; tip II B, copolimer grefat, homoheterocatenar, amorf-cristalin.  
(3) H=poliamidă cristalină; S=polistiren; tip IV D, copolimer grefat, heterohomocatenar, cristalin-amorf.

Alături de tipurile și exemplificările discutate, referitoare la domeniul general și domenii parțiale, impuse în special de scopuri științifice, s-au mai creat și numeroase alte clasificări dintre care cele mai reprezentative sînt cele pentru domeniile de utilitate, de prescurtare, codificate, bazate pe arborele genealogic, reclamate mai ales de industrie, comerț, centre de statistică, de prelucrare, de livrare, bazate pe proprietăți, pe valoarea de garanție, indispensabile unităților producătoare, prelucrătoare, comerțului, etc. [116]. Asupra acestora nu insistăm deoarece se plasează în afara sferei acestei lucrări.

Cercetînd literatura de specialitate, se întîlnesc extrem de numeroase tipuri de sisteme de clasificare, cerute de diverse obiective, necesități, titulari, care prin multitudinea lor ajută aproape în aceeași măsură la organizarea și dezorganizarea acestui domeniu, amplu și în plină dezvoltare. Fiecare clasificare amintește de o nouă posibilitate de ordonare, de un nou criteriu, creînd uneori ideea imposibilității alcătuirii unei sistematice, unitare, general valabile pentru domeniul chimiei compușilor macromoleculari.

Problema clasificării polimerilor este veche, destul de complicată și în același timp, pentru facilitarea schimbului de cunoștințe și produse între țări, importantă. Eforturile în realizarea unui sistem unitar, cuprinzător, general valabil, de clasificare a compușilor macromoleculari sînt numeroase și se concentrează astăzi organizat, la unele organisme internaționale. Astfel în cadrul Uniunii Internaționale de Chimie pură și aplicată (IUPAC), comisia din partea „secției pentru materiale plastice și polimeri înalți” a primit sarcina culegerii, cercetării, analizei critice a tuturor materialelor existente privind această problemă și formulării unor recomandări pentru alcătuirea unui sistem de clasificare internațional [116].

Rezumînd concluziile acestei comisii, rezultă că sistematica polimerilor, trebuie să rezolve două obiective de bază, indisolubil legate — unul primar — clasificarea și al doilea secundar — denumirea compușilor macromoleculari.

Pentru realizarea primului obiectiv este necesară alegerea unui criteriu, care aplicat, să genereze un sistem de clasificare natural, permițînd, deducerea proprietăților unui termen al seriei din poziția sa relativă cu alții învecinați, așa cum acest lucru este posibil pentru elementele cuprinse în tabela lui Mendeleev. Spre a realiza aceasta este necesar să se alcătuiască *clasificarea pornind de la parametrii ce derivă direct din constituția chimică a substanței — numărul monomerilor, natura atomilor din catenă, natura unității structurale, starea moleculară, masa moleculară, distribuția maselor moleculare, izomeria, etc.*

Se prevede că în cazul sistematizării polimerilor nu va fi posibilă niciodată o clasificare generală, atît de naturală ca cea obținută prin alcătuirea sis-



temului periodic, al lui Mendeleev întrucît structura atomului este determinată doar de doi parametri fundamentali (numărul de ordine, care redă numărul de electroni și numărul orbitelor electronice); în afară de aceasta numărul elementelor este relativ mic. Polimerii dimpotrivă prezintă cel puțin 6 parametri fundamentali și sînt incomparabil mai numeroși.

S-a constatat de asemenea că problema sistematizării polimerilor nu este rezolvabilă în sensul integrării lor într-o singură clasificare, satisfăcătoare din toate punctele de vedere, ci sistematica acestui domeniu trebuie să cuprindă o sumă de sisteme răspunzînd mai multor scopuri și necesități și anume;

- un sistem de clasificare general, care să cuprindă toți polimerii;
- un sistem de prescurtare pentru polimeri (care s-a alcătuit, și lista abreviațiunilor recomandate se află deja publicată [145]);
- un sistem bazat pe arborele genealogic, pentru polimerii sintetici;
- un sistem codificat;
- un sistem bazat pe proprietăți și valoarea de garanție, pentru diferite domenii de utilitate.

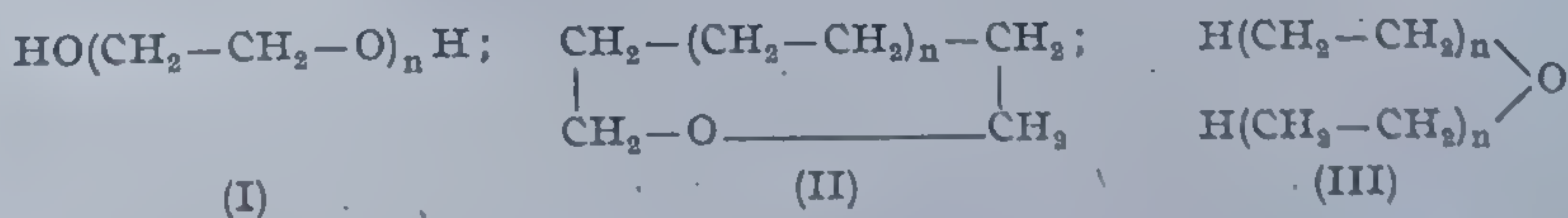
Cel de al doilea obiectiv, al sistematicii polimerilor, calificat „secundar” se referă la reglementarea lingvistică a denumirii polimerilor, constituind problema nomenclaturii.



Nu există încă o propunere universal acceptată de denumire a compușilor macromoleculari. Cel mai frecvent sistem utilizat este cel recomandat de „Chemical Abstracts” care indică următoarele reguli plecând de la raportul prezentat în cadrul IUPAC în anul 1952 [146].

Homopolimerii se denumesc prin alipirea prefixului „poli” numelui monomerului ca: polistiren, polibutadienă, polietilenă. Pentru monomerii având nume compuse din două cuvinte — metacrilat de metil, sau acetat de vinil, — denumirea polimerului se realizează ca în cazul precedent, cu deosebirea că cele două cuvinte definind monomerul se introduc în pranteză: poli(metacrilat de metil), poli(acetat de vinil). Pentru desemnarea copolimerilor se introduce particula co: (polibutadienă — co-stiren), poli(clorură de vinil — co-acetat de vinil), dacă e vorba de cei statistici, alt: poli(etilenă-alt-monoxid de carbon), alternați, g sau b respectiv pentru copolimerii grefați și bloc: poli(etilenă-g-acrilonitril) sau poli(butadienă-co-stiren-g-stiren-co-butadienă) respectiv poli(stiren-b-metacrilat de metil) sau poli(metacrilat de metil-b-stiren).

Utilizarea parantezelor, în cazurile amintite este absolut obligatorie, căci contrar, mai ales la unele denumiri mai complicate apare posibilitatea confuziilor. Dacă se dă de exemplu unui polimer denumirea de „policlorstiren” nu rezultă dacă acesta reprezintă un polistiren clorurat sau un polimer al monoclorstirenului. Deci se impune o atenție deosebită la exprimarea denumirii monomerului și utilizarea parantezelor. Astfel, numele de poli(4 clorstiren) ar defini cu precizie unul dintre polimerii menționați mai sus. Pentru cazul substanței definite prin termenul de poli(etilenoxid) (I) aceeași denumire utilizată fără paranteze poate corespunde la fel de bine încă altor două substanțe — unui macrociclu (II) sau unui eter (II):



Pentru a reda izomeria cis-trans, sistemul discutat prevede ca particulele cis-trans să preceadă denumirea polimerului, alcătuită după regulile deja menționate.

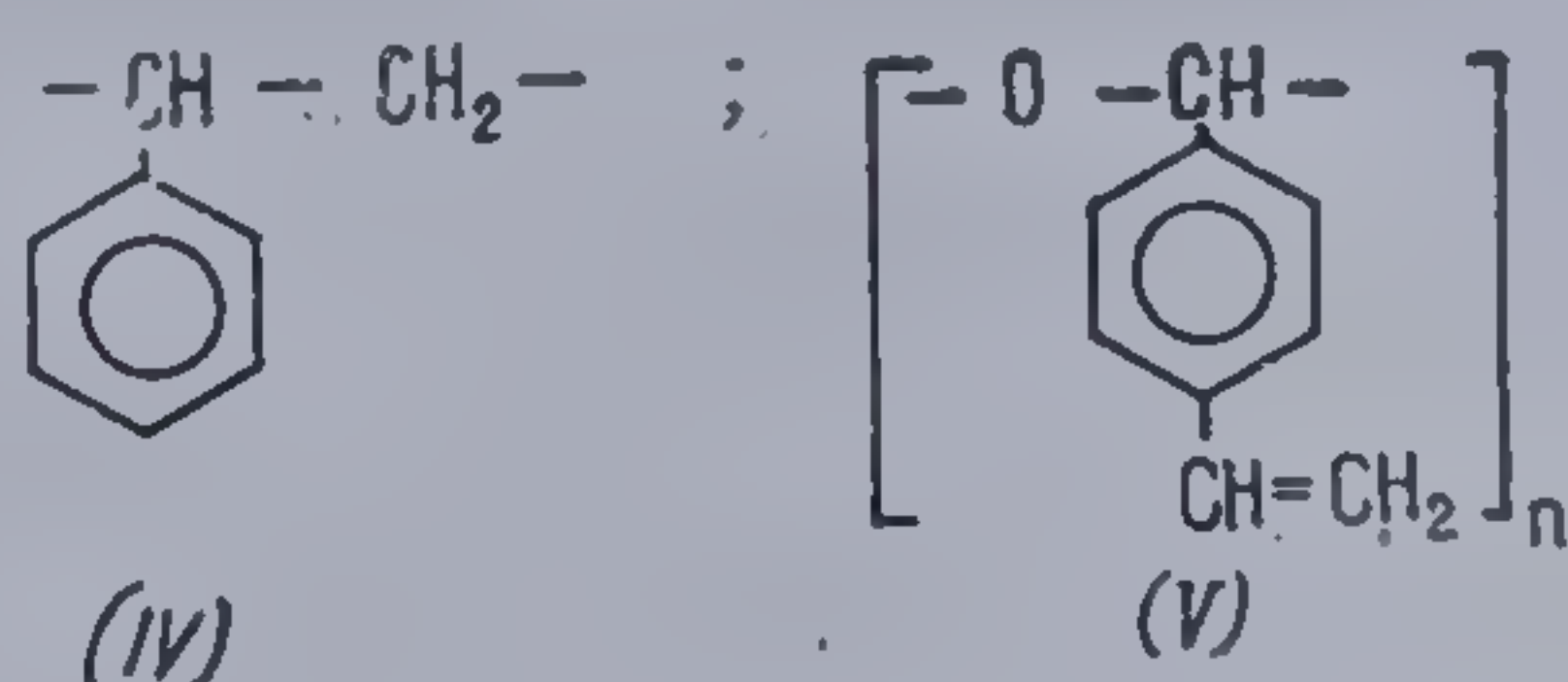


R. B. Fox [148], într-un articol amplu, critică și subliniază limitele unui asemenea sistem de denumire a compușilor macromoleculari și face noi propuneri. Considerăm utilă prezentarea punctului său de vedere, deoarece acesta conturează problematica actuală a nomenclaturii polimerilor și oferă puncte de reper pentru viitor.

Primul dezavantaj fundamental, pe care îl crează denumirea polimerilor după sistemul arătat, este după R. B. Fox, că același lanț macromolecular poate fi obținut plecând de la mai mulți monomeri. Dacă ne referim la ultimul exemplu (I) se pot obține următoarele denumiri, după cum se pleacă de la un monomer real sau ipotetic: poli(etilenoxid), poli(etilenglicol), poli(etilenclorhidrină), poli/bis(clormetil), eter/. Modul acesta de exprimare (I), permite doar redarea elementelor aparținând oxidului de etilen, nu și ale celor aparținând celorlalți monomeri. Însăși utilizarea prefixului „poli” este generatoare de confuzii. Ea poate sugera „polimer din...” sau reda repetarea unei unități structurale. Revenind la exemplul (I), termenul de poli(etilenoxid) poate caracteriza polimerul oxidului de etilen, sau reda repetarea unității structurale de un număr de ori.

Dacă neclaritățile de mai sus sînt generate de întrebarea „care este monomerul”? mai apar altele cauzate de întrebarea „ce este monomerul”? Astfel polimerii rezultați prin policondensarea a două molecule bifuncționale, în conformitate cu regulile enunțate, ar trebui priviți drept copolimeri, în această lumină produsul reacției clorurii de adipil cu hexametilendiamina ar fi „poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil)”. Rezultă că este discutabilă de data aceasta însăși acordarea sensului de monomer, celor două substanțe inițiale.

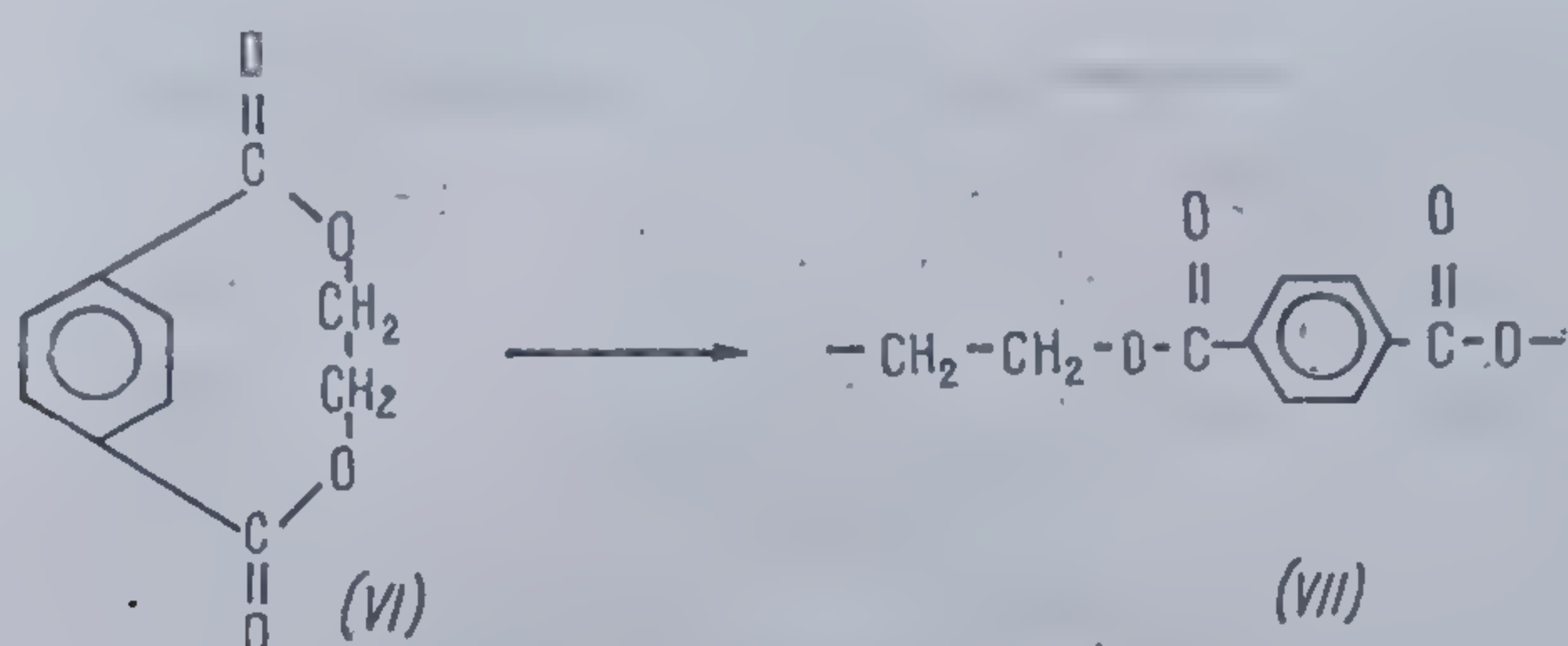
Un alt dezavantaj, al sistemului este că nu ține seama de tipul reacției prin care rezultă un polimer dat. Or, sînt cazuri cînd același monomer, furnizează mai mulți polimeri. Astfel 4-vinilbenzaldehida se poate transforma într-un compus macromolecular, fie prin desfacerea dublei legături vinilice (IV), fie prin reacția grupelor aldehydice (V), iar substanțele obținute diferă esențial prin proprietăți, răspunzînd în egală măsură numelui de poli(4-vinilbenzaldehydă). Denumirile corecte corespunzătoare ar fi respectiv poli(4-formilstiren) și poli(4-vinilbenzaldehyda):



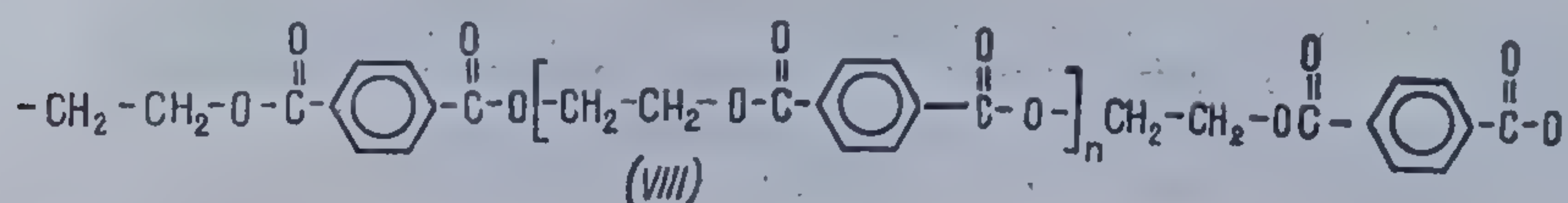
O problemă ridică de asemenea polimerii care au drept bază monomeri ipotetici. Astfel poli(alcoolul de vinil) corespunde unui monomer inexistent sau poli(etilentereftalatul) ar putea fi privit ca polimerul unui monomer ciclic — etilentereftalatul (VI). Scindarea acestuia conduce la un biradical



(VII) identic cu unitatea structurală reală, rezultând din reacția etilenglicolului cu acidul tereftalic:



Nu există azi nici un dubiu că (VII) reprezintă unitatea structurală a poli(etilentereftalatului) (VIII), dar alcătuind denumirea acestui polimer prin metoda enunțată, apare pe de o parte contradicția dintre caracterul ciclic al monomerului și cel de lanț deschis al unității structurale, iar pe de altă parte numele dat corespunde la fel de bine și structurii (IX), a cărei denumire se alcătuiește firesc ca pentru alți numeroși polimeri conținând cicluri de-a lungul lanțului, de exemplu: poli(1,4 fenilen) (X):

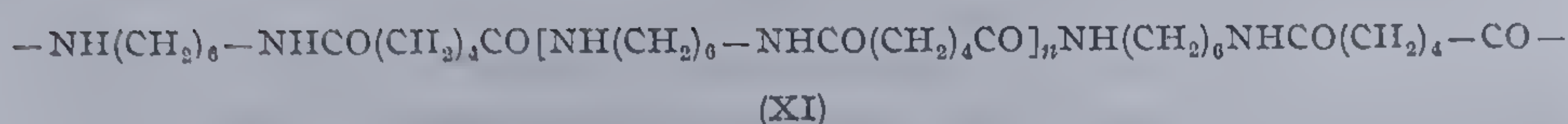
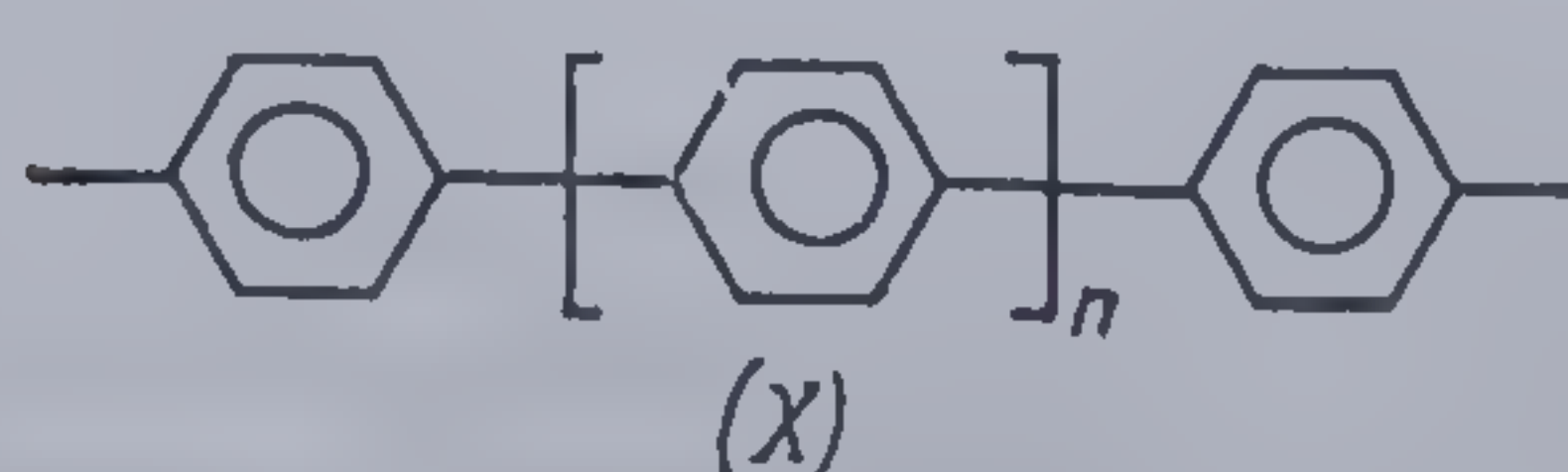
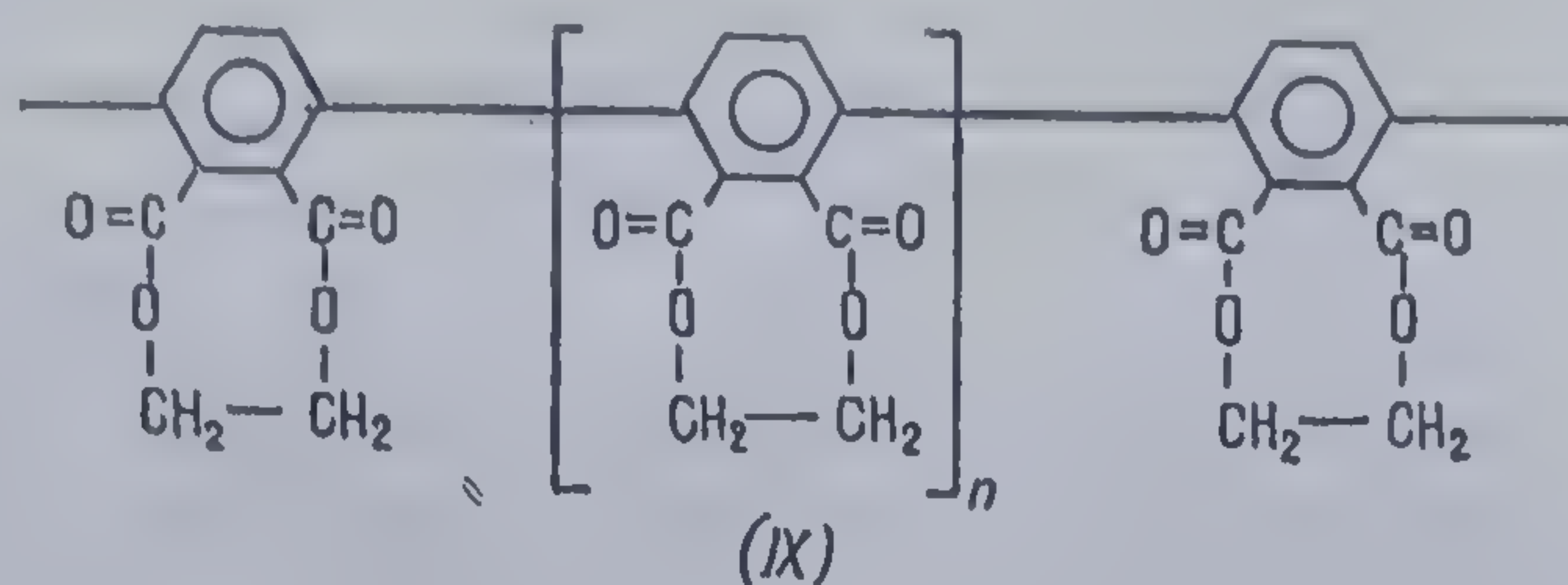


Există în prezent numeroase denumiri de polimeri formate pe baza unor structuri „aparente”. Dintre polimerii foarte frecvent întâlniți, polietilena și polipropilena, cu totul întâmplător sînt corect denumite și din punct de vedere structural, deși punctul de plecare și în aceste cazuri a fost tot sursa — monomerul.

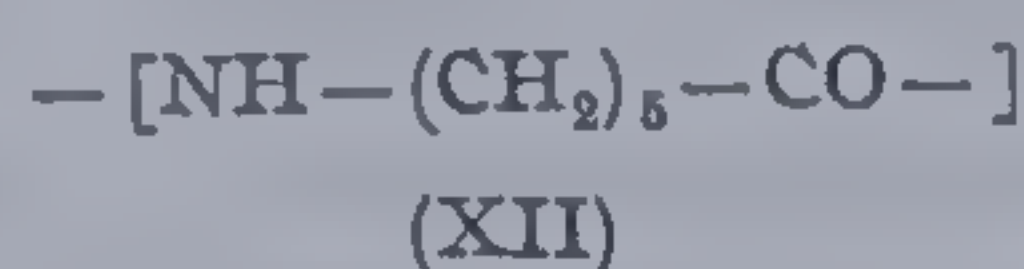
În lipsa unei nomenclaturi sistematice și deoarece numeroși compuși macromoleculari sînt mai cunoscuți sub denumirea lor comercială decît sub cea generic dedusă, s-a încercat alcătuirea unui sistem pe această bază. Probabil cel mai cunoscut este cazul „nylonului”, exprimînd produse de condensare liniare, derivate din diamine alifatiche neramificate și din diacizi sau clorurile corespunzătoare. Un exemplu cunoscut este produsul (XI), care conform sistemului bazat pe sursă poate fi denumit prin poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil) iar în sistemul numelor comerciale („nylon” în cazul de față) denumirea rezultă din cuvîntul „nylon” căruia i se adaugă două cifre: — prima reprezentînd numărul atomilor de carbon din diamină, cea de a doua, din componenta acidă. Astfel (XI) este nylon



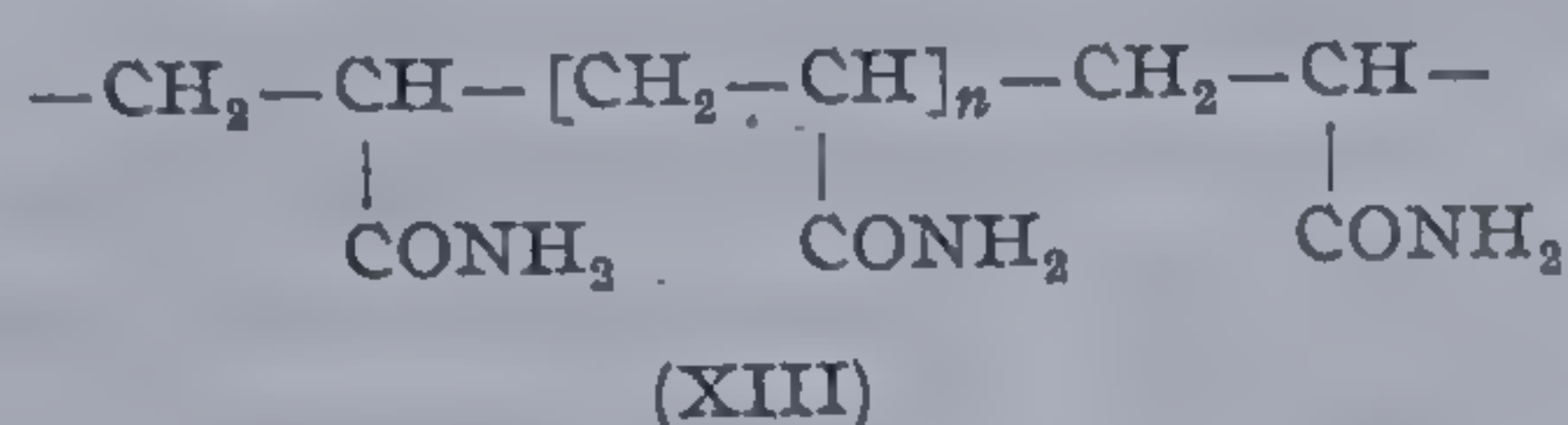
6,6 iar dacă acidul conține 10 atomi de carbon (sebacic), polimerul devine nylon 6,10.



Desigur utilizarea acestui sistem este înacceptabilă în lucrările științifice și chiar acolo unde s-ar admite aplicarea sa este posibilă apariția confuziilor. De exemplu din folosirea unor variante ca: nylon 610, 6,10 nylon, 6—10 nylon; căci și în cadrul acestui sistem anumiți polimeri ca (XII) sînt caracterizați printr-o singură cifră de exemplu: nylon-6.



Ar exista posibilitatea înlocuirii acestui mod de denumire, printr-un altul alcătuit generic. Polimeri de tip (XI), (XII) reprezintă din punct de vedere chimic amide deci clasa ar fi a „poliamidelor” de exemplu — „poliamida 6,10”, sau „poliamida-6”, dar pe de altă parte trebuie luat în considerare și faptul că și (XIII) ar fi tot o poliamidă:



Fără îndoială nomenclatura copolimerilor suferă de aceleași defecte ca și cea a homopolimerilor, cu dezavantajul sporit al unei complexități sporite.

Din analiza situației existente în prezent, rezultă cu necesitate denumirea polimerilor, plecînd de la structura lor și nu de la „sursă”. Cînd aceasta nu e cunoscută desigur singura posibilitate este denumirea substanțelor de plecare, dar în caz contrar trebuie obligatoriu găsită modalitatea exprimării



ei. Există în acest sens două propuneri: prima aparținând IUPAC, din 1952 [146], când s-a hotărât ca unitatea structurală ce se repetă să fie denumită printr-un sistem de prescurtări, ca un radical bivalent și să fie inserată între prefixul „poli” și sufixul „mer”. Astfel structura (I) ar putea fi exprimată prin denumirea de „polietoxamer”. Deși exprimate acum aproape două decenii în urmă recomandările IUPAC nu se bucură nici astăzi de răspîndire.

O a doua propunere provine de la un comitet al Division of Polymer Chemistry din cadrul American Chemical Society, acum în studiu la IUPAC și are în vedere un principiu asemănător [148], dezvoltat însă pe utilizarea nomenclaturii organice obișnuite. Conform acestui sistem, fiecare unitate structurală poate primi o singură denumire, fiind astfel înlăturate orice confuzii. Denumirea câtorva polimeri reprezentativi, conform acestui sistem este redată în tabela 13.

Tabela 13

Denumirea câtorva polimeri reprezentativi nomenclatura propusă de R. B. Fox și colab. [148]

| Structura polymerului   | Denumirea actuală         | Denumirea propusă                     |
|---|---------------------------|---------------------------------------|
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$                                  | Polistiren                | Poli(feniletilenă)                    |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$                     | Poli(metacrilat de metil) | Poli(1-metoxicarbonil-1-metiletilenă) |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \end{array} \right]_n$   | Polipropilenă             | Poli(propilenă)                       |
| $\left[ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$  | Polibutadienă             | Poli(1-butilenă)                      |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$   | Poliacrilonitril          | Poli(cianoetilenă)                    |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$   | Poli(alcool vinilic)      | Poli(hidroxi etilenă)                 |
| $\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \right]_n$ | Poli(etilentereftalat)    | Poli(oxietilenoxitereftaloil)         |
| $\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$   | Poli(etilen oxid)         | Poli(oxietilenă)                      |
| $\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \right]_n$   | Poli(formaldehidă)        | Poli(oximetilenă)                     |
| $\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \right]_n$  | Poli(fenilenoxid)         | Poli(oxi-1,4 fenilenă)                |



Tabela 13 (continuare)

| Structura polimerului   | Denumirea actuală                                | Denumirea propusă  |
|---|--|--|
| $\left[ \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$   | Poli(hexametilen<br>diamină-co-acid-adi-<br>pic) | Poli(iminohexameti-<br>leniminoadipoil)                        |
| $\left[ \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \right]_n$ | Poli(anhidridă male-<br>ică-co-stiren)           | Poli[2,5-dioxitetra-<br>hidrofuran-3,4-etil<br>(feniletilenă)] |

Polimerii stereoregulați se denumesc conform regulilor formulate de către M. L. H u g g i n s, G. N a t t a, V. D e s r e u x și H. M a r k [150] și această denumire va fi pe larg discutată în capitolul care va trata detaliat polimerii stereospecfici.

În sfârșit, dorința de a simplifica modul de exprimare al denumirii compușilor macromoleculari a condus la alcătuirea unor forme prescurtate. Este ușor de înțeles că o prescurtare de forma *PMMA* provine de la poli(metacrilat de metil) sau *PVC* de la poli(clorură de vinil), dar în scrierile științifice este obligatorie explicarea prescurtării date la prima sa utilizare în text și abia apoi să se folosească curent. Există liste de abreviațiuni aprobate și puse în circulație de către IUPAC, [145], asupra cărora nu ne oprim însă în paragraful de față.

## Bibliografie

- [1] H. Staudinger Z. Angew. Chem. 42, 69, 1929
- [2] J. Berzelius Jahresber. 12, 63, 1833
- [3] J. Gay-Lussac, J. Pelouze Ann. 7, 40, 1833
- [4] H. Bracconot Ann. Pharmac. 7, 245, 1833
- [5] E. Fischer Ber. 39, 530, 1906; 3253, 1913; 52, 809, 1919
- [6] H. Staudinger, H. Scholtz Ber. 67, 84, 1934
- [7] W. Carothers Chem. Rev. 8, 353, 1931
- [8] V. Regnault Ann. Chim. Phys. 2, 69, 151, 1838
- [9] E. Simon Ann. 14, 140, 1835



- [10] H. Staudinger, W. Heuer Ber. 67, 1164, 1934  
[11] A. Butlerov Bull. Soc. Chim. Paris, 48, 1859  
[12] P. Schützenberger C. r. 68, 814, 1869  
[13] H. Wickelhaus Ber. 3, 163, 1870  
[14] E. Baumann Ann. 163, 317, 1872  
[15] A. Beyer Ber., 5, 1094, 1872  
[16] A. Butlerov, V. Goriainov J.R.F.H.O. 5, 187, 1873  
[17] A. Wurz Ber. 10, 90, 1877  
[18] G. Bouchardat C. r. 89, 117, 1879  
[19] F. Engelhorn Ann. 200, 70, 1880  
[20] C. Moureu Bull. Soc. Chim. 3, 9, 386, 413, 424, 1893  
[21] G. Gabriel, Th. A. Maass Ber. 32, 1266, 1899  
[22] S. V. Lebedev, N. A. Skavronskaja J.R.F.H.O. 43, 1124, 1911. Pat. german 281687, 1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915.  
[23] ××× Pat. german 281687/1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915  
[24] H. Staudinger Ber. 59, 3039, 1926  
[25] J. Baier Pat. englez 279406, 1926; c.a. 27, 4363, 1933  
[26] ××× Pat. francez 745085, 1933; c.a. 27, 4363, 1933  
[27] W. H. Carothers Ind. Eng. Chem. 26, 30, 1934  
[28] W. H. Carothers Pat. am. 2130947, 1936; c.a. 32, 9497, 1937 Pat. am. 2130948, 1937; c.a. 32, 9519, 1937  
[29] E. W. Favcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. O. Williams, Pat. englez 471590, 1937; c. a. 32, 1362, 1938  
[30] P. Kasten Pat. elv. 211116, 1938; c.a. 36, 3585, 1942  
[31] ××× Pat. englez 578079, 1946, Chem. Zbl. 11, 1813, 1947  
[32] O. Bayer Angew. Chem. A 59, 257, 1947  
[33] K. Ziegler Pat. belg. 533362, 1954  
[34] G. Natta, J. Polym. Sci. 16, 143, 1955  
[35] G. Natta, L. Porri, G. Mazzanti Pat. italian 536631, 1955; c.a. 53, 3756, 1959  
[36] G. Natta Pat. italian 566940, 1957; c.a. 53, 185527, 1959  
[37] K. Ziegler Pat. RFG, 878560, 1950  
[38] G. Natta J. Polym. Sci. 16, 143, 1955  
[39] G. Natta Pure and Appl. Chem. 4, 383, 1962  
[40] C. L. Arcus Stereochemistry of Synthetic Polymers in: W. Klyne, Progress in Stereochemistry vol. 3 Academic Pres, N.Y. 1962, 264  
[41] N. A. Plate Himia i tehnologhia polimerov 3, 1, 1963  
[42] Schulz Himia i tehnologhia polimerov 2, 54, 1965  
[43] A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, I. Cerkasin, A. E. Kalmanson, O. G. Selskaia Vysokomol. Soedin., 1, 1361, 1959  
[44] H. F. Mark, N. Ogata J. Polymer. Sci. A 1, 3439, 1963  
[45] Z. Machacek, I. Meizlic, I. Pat Vysokomol. Soedin., 3, 1421, 1961  
[46] Z. Machacek, J. Mencikova Chem. Prům. 13, 433, 1963  
[47] L. P. Bobkova, V. S. Korsakov, L. M. Romanov, N. S. Enikolopian Vysokomol. Soedin., 5, 1780, 1963  
[48] J. K. Stille Portch. Hochpolym. Forsch. 3, 48, 1961



- [49] J. K. Stille, L. Plummer J. Org. Chem. 26, 4026, 1961
- [50] J. K. Stille *Ilmăia i tehnologia polimerov* 6, 52, 1962
- [51] J. K. Stille *Ilmăia i tehnologia polimerov* 3, 80, 1963
- [52] G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 76, 713, 2148, 1954
- [53] G. B. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc. 78, 4797, 1956
- [54] G. B. Butler, A. Crawshaw, M. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 80, 3615, 1958
- [55] M. Szwarc J. Polymer Sci. 6, 319, 1951
- [56] G. Smets, A. Poot, M. Muller, J. P. Bex J. Polymer Sci. 34, 287, 1959
- [57] G. Smets, A. Poot, G. L. Duncall J. Polymer Sci. 54, 65, 1965
- [58] M. Magat, A. Chapiro, J. Sebban-Danon Rubber J. 131, 890, 906, 1956
- [59] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 9, 67, 1956; 2, 34, 41, 1957
- [60] A. Chapiro, M. Magat, A. Prévot-Bernas, J. Sebban J. Chim. Phys. 52, 689, 1955
- [61] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 2, 34, 1957
- [62] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 481, 1959
- [63] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 439, 1959
- [64] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson Chem. Ind. 593, 1958
- [65] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson J. Polymer Sci. 34, 699, 1959
- [66] R. J. Ceresa Polymer 1, 397, 1960
- [67] E. H. Immergut, H. Mark Makromol. Chem. 18/19, 322, 1956
- [68] W. I. Burlant, A. S. Hoffman *Block and Grafts copolymers*
- [69] Z. A. Rogovin J. Polymer Sci. 48, 443, 1960
- [70] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Rev. chimie, 9, 525, 1961
- [71] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Symp. über aktuelle Fragen der Chemie und Techn. des Zellstoffs, Jassy 24-27 sept. 1961 și Faserforschung und Textiltechnik 13, 2, 1962
- [72] Cl. Vasiliu, D. Feldman, Cr. Simionescu Faserforschung und Textiltechnik 14, 2, 63, 1963
- [73] V. V. Korşak, V. I. Kasatôcikin, A. M. Sladkov, I. P. Kudriavţev, K. Usenbaev D. A. N. SSSR 136, 1342, 1961
- [74] A. V. Topciev, I. V. Korşak, B. E. Davidov, B. A. Krentse[ D.A.N. SSSR, 147, 645, 1962
- [75] B. E. Davidov, I. A. Drabkin, I. V. Korşak, L. D. Rosenstein Izv. A. N. SSSR, O.H.N., 1664, 1963
- [76] I. V. Korşak, T. A. Proniuk, B. E. Davidov Neftehimia, 3, 677, 1963
- [77] V. V. Korşak, S. L. Sosin, M. V. Cistiakova Izv. A.N. SSSR, O.H.N., 1271, 1957
- [78] T. M. Frunze, V. V. Korşak, L. V. Koslov Usp. himii 30, 593, 1961
- [79] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin D.A.N. SSSR, 149, 602, P. N. Gribkova 1963
- [80] J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker Pat. am. 2659711 ca. 11109, 1954
- [81] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, K. L. Luneva Mendeleevskii Slezd, secţia himia i tehnologia polimerov. Izd. A.N. SSSR, 29, 1959



- [82] N. A. Gluhov Vysokomol. Soedin. 1, 1764, 1959
- [83] V. V. Korşak, I. S. Krongauz, V. I. Seina Vysokomol. Soedin. 2, 662, 1960
- [84] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D.A.N. SSSR, 138, 1353, 1961
- [85] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu European, Polymer 6, 181, 1970
- [86] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Makromol. Chem. 126, 217, 1969
- [87] Cr. Simionescu, Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu Buletinul I.P.I fasc. 3/4, 453, 1969
- [88] H. Vogel, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 50, 511, 1961
- [89] A. Paris L'Ind. Chim. 54, 597, 91, 1967
- [90] C. J. Abshire, C. S. Marvel Makromol. Chem. 44, 338, 1961
- [91] × × × L'Ind. Chim. 52, 1965
- [92] × × × Brevet francez 1.452.716, 1965, anticipat de un brevet american din 1964
- [93] × × × Brevet american 3158580 şi 3158591, citat în (90)
- [94] Bell şi Perdizt Comunicare la Langley Research Station, N.A.S.A. Citat în (90)
- [95] E. P. Goldberg Comunicare la cel de al III-lea Simpozion american de chimie industrială, Cleveland, Ohio, 1966. Brevet american 3.236808
- [96] N. A. Adrova, K. L. Prohorova, M. M. Koton D. A. N. SSSR, 10, 1824, 1966
- [97] K. P. Grinevici, A. F. Jugaci, I. G. Sarişvili, M. V. Sobolevski Kremny. org. Soedin. IV. M. NIITEHIM, 1967, 77
- [98] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman Vysokomol. Soedin. X (A) 6, 1389, 1968
- [99] A. G. Sabanova, A. M. Sladkov, V. V. Korşak Vysokomol. Soedin. X (A), 2, 373, 1968
- [100] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Die Makromol. Chem. 148, 155, 1971
- [101] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 298, 1969
- [102] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Nakatani, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 42, 1969
- [103] × × × Directivele Congresului al X-lea al PCR cu privire la planul de dezvoltare economico-socială a României pe anii 1971—1975 şi liniile directoare ale acestei dezvoltări pe perioada 1976—1980.
- [104] P. Oltean Materiale plastice 6, 4, 189, 1969
- [105] A. Blaga Materiale plastice 6, 4, 203, 1969
- [106] × × × Materiale plastice 6, 4, 234, 1969
- [107] Comisia germană pentru terminologie. Makromol. Chem. XXXVIII, 1, 1960
- [108] P. M. Raoult Compt. Rendu, 98, 1030, 1882; 101, 1056, 1885
- [109] J. H. van't Hoff Z. Phys. Chem. 1, 481, 1887, citat în (109)
- [110] A. Ravve *Organic Chemistry of Macromolecules* Edwards Arnold (Publishers) Ltd. London 1967, Marcel Dekker, INC. New-York.
- [111] G. Champetier, L. Monnerie *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1969



- [112] A. A. Strepichev, V. A. Derevitskaia, G. L. Slonimski *Osnovî himii visokomol. Soedin.* Izd. Himia, Moskva, 1966
- [113] Ph. H. Geil *Polymer Single crystals*. Traducere în limba rusă. Izd. Himia, 1968
- [114] G. Natta, P. Corradini *Nuovo Cimento*, Suppl. Vol. 15, 1, 9, 1960
- [115] D. H. Reneker, P. H. Geil *J. Appl. Phys.* 31, 1916, 1960
- [116] O. Leuchs *Pure and Appl. chem* 16, 4, 505, 1968
- [117] H. Staudinger *Ber. dtsh. chem. Ges.* 50, 1073, 1920
- [118] W. H. Carothers *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 2548, 1929
- [119] A. Schwarz *Kautschuk*, 16, 34, 1940
- [120] R. Lepsius *Kunststoffe* 34, 11, 1944
- [121] R. Nitsche, H. Heering *Kunststoffe* 38, 173, 1948
- [122] B. Oom, *Kunststoffe* 38, 255, 1948
- [123] A. Springer *Kautschuk und Gummi* 2, 45, 1949
- [124] K. H. Meyer, H. Mark *Makromolekulare Chemie*. Ein Lehr und Handbuch für Chemiker und Biologen Akad. Verlagsges. Geest Portig K.G. Leipzig, 1950
- [125] R. Lepsius *Chem. Ztg.* 75, 103, 1951
- [126] M. L. Huggins *J. Polymer Sci.* 8, 257, 1952
- [127] V. V. Korşak *Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk.* 320, 1953
- [128] O. Leuchs *Kunststoffe* 45, 375, 511, 1955
- [129] O. Leuchs *Naturw. Rundschau* 8,8; 43; 1956
- [130] O. Kratki *Makromol. Chem.* 38, 1, 1960
- [131] G. F. Kinney *Eigenschaften und Anwendung von Kunststoffen*. Berliner Union Stuttgart, 1961
- [132] A. Höchtlen *DIN Mittl.* 41, 8, 1962
- [133] W. Kern, H. Kämmerer *Die organische Chemie der Kunststoffe* Cap. I, în: R. Houwink, A. J. Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe*. Akad. Verlag. Geest Portig Leipzig, 1962
- [134] J. Techel *Plaste und Kautschuk* 6, 73, 449, 489, 1959
- [135] G. C. Kolesnikov, Tsen Khan-min *Vysokomol. Soedin* III, 475, 1961
- [136] H. Hopf, A. Müller, F. Wenger, *Die Polyamide*, Springer-Verlag, 1954
- [137] A. Müller, R. Pflüger *Kunststoffe* 50, 203, 1960
- [138] K. A. Andrianov, A. V. Topchiev *Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk* 665, 1953; D.A.N. SSSR, 597, 1953
- [139] F. G. A. Stone, W. A. G. Graham *Inorganic Polymers* Academic Press New-York, London, 1962
- [140] H. L. Trumbull, A. W. Sloan *India, Rubber World* 103, 33, 34, 38, 1941 citat în (117)
- [141] H. Bouman, R. Houwink, C.P.A. Kapelmeier *Oil and Colour Trades J.* 27, 634, 1946
- [142] Z. Csürös, Kovács *Kunststoffaschenbuch*. Budapest, 1959 citat în (117)
- [143] G. Schulz *Die Kunststoffe; eine Einführung in ihre Chemie*, Carl-Hansel-Verlag, München, 1959
- [144] H. M. Burns *Paint, Oil, and Colour J.* 121, 347, 1952
- [145] A. Bukowski *Polimery tworzywa will cozasteczkome* 7, 281, 1968
- [146] Secția pentru mase plastice și polimeri înalți din cadrul IUPAC *Pure and Applied chemistry* 18, 583, 1969



- 
- [147] Comisia secției pentru mase plastice și polimeri înalți  
IUPAC Report on Nomenclature in the Field of macromolecules. J. Polymer Sci. 8,  
257, 1952
- [148] R. B. Fox *Encycl. of. Polymer Sci. and Technol.* Intersci- Publ. a division of J. Wiley  
Sons Inc. New-York, 336, 1968
- [149] R. B. Fox, N. M. Bikales, B. P. Block, W. Cohn, H. K. Livingston,  
K. L. Coening, A. Mercurio, A. M. Schiller. Polymer Reprints 8, 2, e-r, 1967
- [150] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux., H. Mark Pure and Appl. Chemistry  
11, 645, 1965



Partea întâi

**SINTEZA  
COMPUȘILOR  
MACROMOLECULARI  
ANORGANICI**



# 1.

## CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Din momentul apariției lucrărilor lui H. N. S t o k e s [1] cu privire la sinteza poli(clorurii de fosfonitril) precum și ale lui M. L. H u g g i n s [2—5], consacrate elucidării naturii legăturilor chimice în cristal, a devenit clară posibilitatea formării compușilor macromoleculari nu numai în cadrul chimiei carbonului, ci și a altor elemente.

În adevăr, s-a dovedit curînd, existența macromoleculelor anorganice, fie ca substanțe polielectrolite, în care sarcina părții macromoleculare se echilibrează prin cea a unor contraioni individuali, fie sub formă de structuri neionizabile, reprezentînd lanțuri liniare, ramificate, în formă de scară, stratificate sau tridimensionale.

În stare solidă, fără adăugarea plastifianților majoritatea polimerilor anorganici reprezintă substanțe rigide, casante — urmare sau a legăturilor electrostatice manifestate în polielectroliți, sau prezenței macromoleculelor stratificate, ramificate, tridimensionale în combinațiile neionizabile.

Actualmente, se acordă deosebită atenție în paralel cu dezvoltarea chimiei macromoleculare a carbonului, studiului chimiei altor cîteva elemente dintre care se remarcă în primul rînd siliciul, borul, fosforul și mai recent germaniul și sulfurul.

Urmărirea acestui tip de macromolecule prin metode intrate în uzul chimiei macromoleculare a carbonului, are de învins o serie de dificultăți [6]. Astfel se simte nevoia extinderii, adaptării și perfectării metodelor fizice generale de cercetare a structurilor polimere organice, la cele anorganice. Se impun progrese importante în domeniul sintezei compușilor macromoleculari anorganici, care reprezintă de obicei o sumă de forme, caracterizate printr-o largă distribuție a maselor moleculare, aflate în echilibru relativ. Din acest motiv, obiectivul principal al chimiei macromoleculelor anorganice este conducerea sintezei în condițiile separării prin cristalizare sau distilare a fracțiunilor micromoleculare, de cele macromoleculare, însoțită însă de cele mai multe ori de regrupări structurale nedorite.

Se impune crearea unei teorii proprii domeniului chimiei macromoleculare anorganice, care să izvorască din particularitățile sale fundamentale. Astfel regrupările structurale, reacțiile de schimb între grupările specifice acestor macromolecule sînt fenomene obișnuite în acest domeniu și care stau la baza dificultății celei mai importante a sintezei macromoleculelor anorganice



— instaurarea echilibrului între structurile microciclice, catenare și reticulare.

Polimerii anorganici există atât în stare amorfă cât și cristalină. Cristalii macromoleculari anorganici se deosebesc de cei micromoleculari prin faptul că în ei se manifestă forțe determinate, suplimentare care le asigură organizarea în macromolecule liniare, bi- sau tridimensionale.

Cercetînd tipurile specifice de legături ce participă la asamblarea unităților structurale în polimerii anorganici se constată că lanțurile  $E_n$ , cu excepția celor hidrocarbonate ( $C_n$ ), de cele mai multe ori nu prezintă interes, căci favorizează cu ușurință regroupări. Dacă ne referim la un exemplu concret:  $P_3(CF_3)_5$  se transformă în  $P_2(CF_3)_4$  și microcicluri  $(CF_3P)_n$ ; analog se comportă și derivații de siliciu de forma  $(R_2Si)_n$ .

Pentru a conferi stabilitate crescută înlanțuirilor anorganice, se recurge de obicei la realizarea succesiunii a cel puțin două elemente, astfel alese, încît tipul de legătură format să fie mai rezistent, decît cel izocatenar, corespunzînd fiecăruia dintre cele două elemente considerate. Astfel în  $B_3N_3H_6$  alternează legături  $\pi N-B$  de stabilitate comparabilă cu a structurilor aromatice; dacă s-ar găsi condițiile învingerii dificultăților sterice, a tendinței de închidere a ciclurilor mici, într-un cuvînt a obținerii moleculelor de dimensiuni mari; la stabilizarea acestora s-ar asocia și efectul polar [7].

Efectele polare joacă de altfel un rol important în stabilizarea lanțurilor lungi siliconice sau fosfonitrilice de forma  $[NPX_2]_n$ , în care atomul de oxigen, formează cu siliciul legături de tip  $2p3d$ , iar azotul interacționează analog cu fosforul, rezultînd lanțuri cu atât mai stabile, cu cît electronegativitatea substituentului X este mai ridicată. Cele mai bune rezultate sînt de așteptat de la elemente ca siliciul, fosforul sau sulful, care conduc cu oxigenul sau azotul la legături suplimentare, asigurînd protecția atomilor voluminoși împotriva atacului nucleofil de tip  $SN_1$ . Acestora li se alătură elementele hexacoordinate de natura stibiului, staniului, telurului, căci la cifre de coordinare depășind valoarea 4, atomii manifestă capacitate de a genera legături transversale, de rezistență variabilă, care permit reglarea plasticității polimerului.

Pentru ca produsul să manifeste termostabilitate înaltă, e necesar ca modificarea structurii sale sub influența temperaturii, să respecte condiții stricte de compensare și anume: ruperea unei legături trebuie să fie obligatoriu însoțită de intensificarea alteia învecinate, transversale, de mai mică rezistență, sau de refacerea sa directă. Un astfel de mecanism reprezintă cauza principală a stabilității avansate a asbestului, lipsit în schimb de capacitate de plastifiere.

Polimerii anorganici rezultă în cîteva tipuri fundamentale, determinate de modul de încatenare a unităților structurale. Se cunosc astfel polimeri în care:

- unități structurale individuale se află dublu legate, sau se succed în formațiuni liniare de tip B sau  $AB_2$ ;
- grupe prismatice dublu sau multiplu legate ce generează unități structurale de tip  $AB_3$ ;



grupe tetraedrice dublu sau multiplu legate în unități structurale  $AB_4$ , în sfârșit,

— grupări octaedrice, formînd unități  $AB_6$ . Elementele grupei a șasea — oxigenul, sulfur, seleniul, telurul îndeplinesc de obicei rolul de punți de legătură, între asemenea unități, sau în același scop pot servi grupe de tip  $\text{NH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHR}$ . S-a verificat existența oxizilor, sulfurilor, seleniurilor, telururilor, amidelor macromoleculare. Drept punți de legătură se mai cunosc halogenii mai ales cînd în catena de bază există elemente tranziționale. Se cunosc astfel structuri interesante de tip  $\text{AuI}$ ,  $\text{CuCl}_2$  sau anioni catenari complecși de forma  $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ .

Numărul compușilor macromoleculari anorganici știuți astăzi este foarte mare. De asemenea se cunosc multiple utilizări practice ale acestora, putîndu-se cita pentru exemplificare materiale ca sticla, cimentul, diamantul, mica, etc. Marea însemnătate a polimerilor anorganici devine mai evidentă dacă se ține seama că scoarța terestră constă în principal din combinații polimerizate ale oxigenului, siliciului, aluminiului, fierului, etc., alcătuiind aproximativ 77% din greutatea sa. Din figura 15 rezultă conținutul diferitelor elemente chimice alcătuiind scoarța globului pămîntesc.

Chimia compușilor macromoleculari anorganici, prezintă comparativ cu cea a polimerilor organici o serie de particularități. Astfel dacă la macromoleculele organice primează structurile liniare homocatenare la cele anorganice sînt preponderente cele tridimensionale lieterocatenare, homocatene

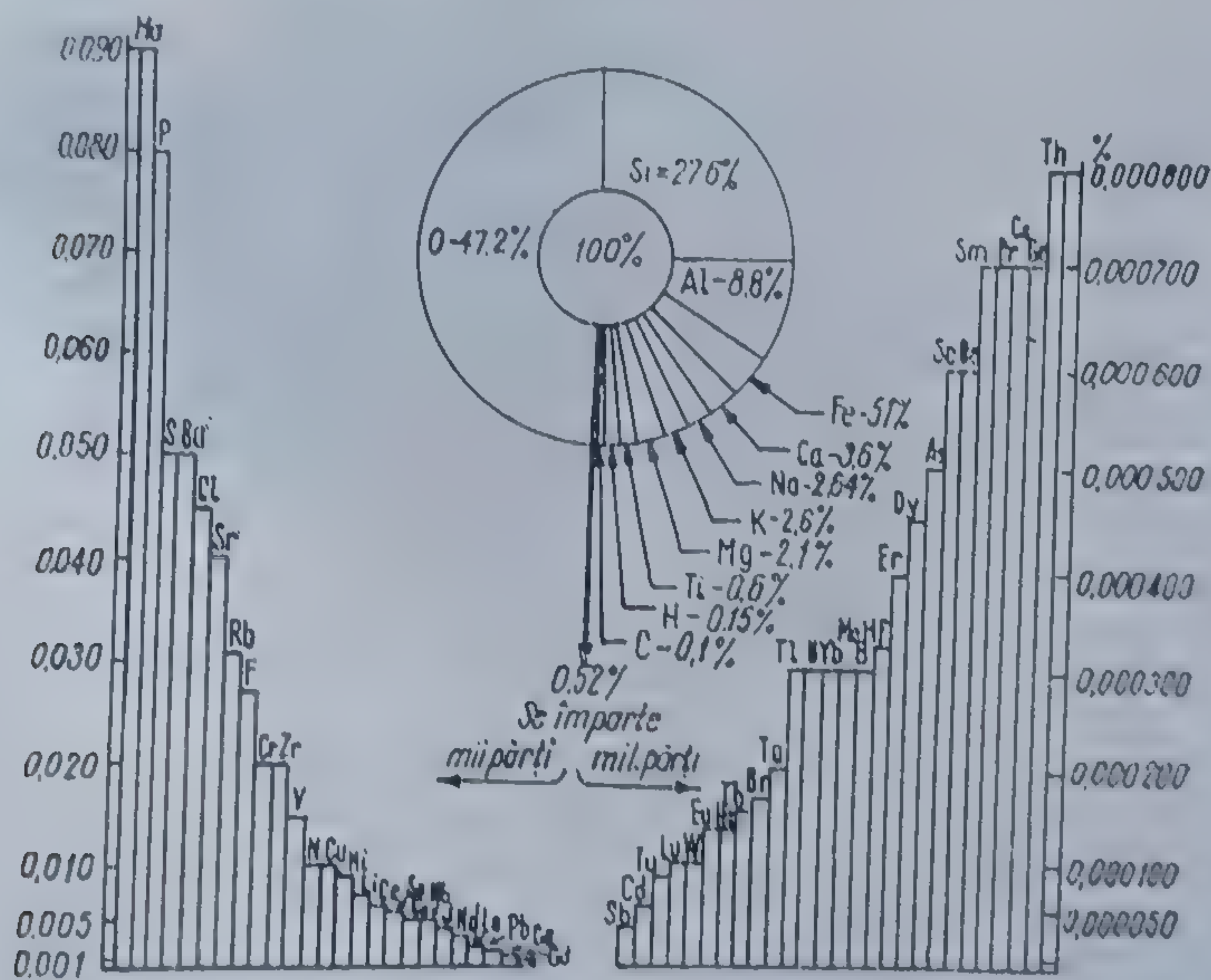


Fig. 15 Diagrama conținutului în elemente chimice din scoarța pămîntului [8]



| Perioadă | Grupa |    |     |      |      |     |     |      |    |    |  |  |  |  |  |  |
|----------|-------|----|-----|------|------|-----|-----|------|----|----|--|--|--|--|--|--|
|          | I     | II | III | IV   | V    | VI  | VII | VIII | 0  |    |  |  |  |  |  |  |
| 1        | (H)   |    |     |      |      |     | H   |      | He |    |  |  |  |  |  |  |
| 2        | Li    | Be | B   | C    | N    | O   | F   |      | Ne |    |  |  |  |  |  |  |
| 3        | Na    | Mg | Al  | Si   | P    | S   | Cl  |      | Ar |    |  |  |  |  |  |  |
| 4        | K     | Ca | Sc  | Ti   | V    | Cr  | Mn  | Fe   | Co | Ni |  |  |  |  |  |  |
|          | Cu    | Zn | Ga  | Ge   | As   | Se  | Br  |      |    |    |  |  |  |  |  |  |
| 5        | Rb    | Sr | Y   | Zr   | Nb   | Mo  | Tc  | Ru   | Rh | Pd |  |  |  |  |  |  |
|          | Ag    | Cd | In  | Sn   | Sb   | Te  | I   |      |    |    |  |  |  |  |  |  |
| 6        | Cs    | Ba | La  | Hf   | Ta   | W   | Re  | Os   | Ir | Pt |  |  |  |  |  |  |
|          | Au    | Hg | Tl  | Pb   | Bi   | Po  | At  |      |    |    |  |  |  |  |  |  |
| 7        | Fr    | Ra | Ac  | (Th) | (Pa) | (U) |     |      |    |    |  |  |  |  |  |  |

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

|    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw |
|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

Fig. 16 Elementele sistemului periodic, capabile să formeze polimeri homocatenari (cele hașurate) [9]

generînd doar un număr mic de elemente, dispuse în sistemul periodic în imediata vecinătate a carbonului (fig. 16).

Dacă în chimia organică se respectă în general drept principiu fundamental de formare a structurilor, tetravalența atomului de carbon, în chimia macromoleculară a celorlalte elemente participă atomi a căror valență variază teoretic între 2 și 4, valența elementului imprimînd în acest caz tipul structural polimerului. Astfel sulfurul elementar sau seleniul formează doar catene liniare; fosforul sau alte elemente din grupa a V b fiind trivalente vor favoriza formarea rețelelor tridimensionale, dezordonate. De asemenea borul din grupa a III b. Spre deosebire de ele, carbonul tetravalent formează atît rețele tridimensionale

puternic consolidate (diamantul) cît și structuri stratificate (grafitul). Restul elementelor din grupa a IV se dispun exclusiv în rețele tridimensionale [9].

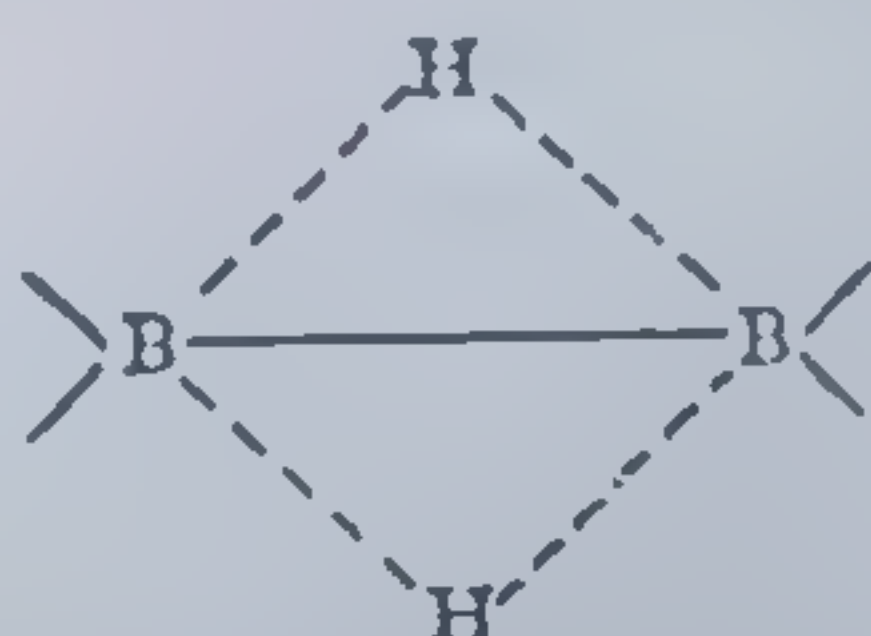
Deși de la polimerii heterocatenari ar fi de așteptat o varietate largă de tipuri structurale, datorită numărului mare de combinații posibile între elemente cu valențe variabile, s-a dovedit totuși că majoritatea lor conțin o unitate structurală formată din 2 atomi diferiți dintre care, cel mai frecvent, unul este oxigenul bivalent și celălalt azotul trivalent.

Cei mai mulți dintre polimerii heterocatenari sînt anioni poli(oxiacizi) în care unitatea structurală constă din două tipuri de atomi primul — oxigenul bivalent, cel de al doilea variabil — fosfor, arsen, bor, siliciu, germaniu, staniu. Rezultă că structurile lor vor fi condiționate de valența celui de al doilea atom. Polisulfonații sînt capabili să formeze doar lanțuri liniare spre deosebire de polifosfați, poliarseniați, borați care dau alături de catene liniare, structuri ramificate și tridimensionale. Nu se cunosc polimeri stratificați din această categorie. Totalitatea acestor forme este însă caracteristică elementelor din grupa a IV b, evidențiate cu claritate la polisilicații solizi.

Atunci cînd azotul participă la formarea catenelor polimere el se manifestă de fapt ca element bivalent, cea de a III-a valență utilizînd-o spre a forma duble legături cu un al treilea element, așa cum se întîmplă în poli(clorura de fosfonitril) unde formează cu fosforul o legătură tip  $p\pi-d\pi$ . Există și excepții de la această comportare și anume la polimerii pe bază de B—N cînd cea de a treia valență a azotului este consumată în scopul realizării legăturilor simple cu hidrogenul sau halogenii.



Sînt și cazuri, cînd unul dintre atomii constituenți ai lanțului este monovalent. Ca exemplu de acest tip sînt hidrurile de bor și aluminiu; caracterizate prin structuri deficitare electronic și ca atare legăturile unităților structurale nu aparțin tipului covalent obișnuit. În hidrurile de bor, orbitalii liberi ai acestui element se anulează prin formarea legăturilor cu hidrogenul de tipul:



În sfîrșit se cer menționate structurile polimerilor polinucleari cationici și a celor de coordinație, rezultînd așa cum se va vedea ulterior prin fixarea la atomul metalic a unor grupări electronodonoare denumite liganzi. Structura polimerilor astfel formați va depinde de numărul de coordinație al elementului metalic. Spre exemplu dacă elementul este dublu coordinat, va furniza catene liniare, ale căror capete trebuie să se dispună sub un unghi de  $180^\circ$ . Cînd unghiul are valori inferioare se manifestă o pronunțată tendință de ciclizare, ceea ce determină grade de polimerizare reduse. Atomii de metal coordinați tetraedric sînt capabili să formeze fie polimeri liniari și în acest caz numărul extremităților excedentare de coordinație va fi ocupat de liganzi, sau în absența lor vor rezulta polimeri complecși tridimensionali.

Spre deosebire de majoritatea compușilor macromoleculari organici, ale căror structuri tridimensionale sînt dezordonate, la polimerii anorganici există cristali stabili caracterizați printr-un înalt grad de ordonare pe cele trei direcții ale spațiului. Această diferență l-a condus pe R. J. Flory [10] la ideea că aceștia nu fac parte din clasa compușilor macromoleculari, fapt combătut actualmente prin argumentul că silicații cristalini se prezintă ca anioni macromoleculari și în stare topită, cînd se considera de obicei, că aceste agregate se descompun la micromolecule.

Diferența esențială între polimerii organici și anorganici rămîne însă tendința caracteristică a acestora din urmă de a forma structuri ciclice fie anulînd complet posibilitatea formării catenelor macromoleculare, sau manifestîndu-se alături de aceasta, în detrimentul gradului lor de polimerizare. De fapt și la unii compuși macromoleculari organici este prezentă capacitatea de ciclizare — de exemplu la sinteza poli(etilenoxidului) sau poli(formaldehidei) cînd se semnalează formarea dioxanului, respectiv trioxanului, dar în acest caz, spre deosebire de domeniul anorganic nu există dificultăți esențiale privind anihilarea condițiilor favorabile formării ciclurilor mici.

Din cele discutate, a rezultat că sistematizarea polimerilor anorganici, prevede fie combinații homo- sau heterocatenare, fie compuși liniari, bi- sau tridimensionali după cum se ia în considerare uniformitatea structurală a lanțului macromolecular sau modalitatea dispunerii spațiale a înlanțuirilor atomice caracteristice.



Alături de aceste criterii se mai menționează posibilitatea împărțirii polimerilor anorganici încă în două grupe: combinații monoagregate, conținând polimerii ce există exclusiv în stare solidă, trecerea lor în stare lichidă prin topire sau dizolvare fiind însoțită de pierderea caracterului macromolecular, sau biagregate din care fac parte catenele polimere liniare ce păstrează caracterul macromolecular și în stare lichidă. Exemple tipice pentru primul caz sînt diamantul, carbura de siliciu, de bor, borul, grafitul și alți polimeri tridimensionali. Din cea de a doua categorie fac parte sulful elastic, poli(clorura de fosfonitril) și alți polimeri asemănători. Noile cercetări din domeniul cristalilor macromoleculari anorganici par însă să pună sub semn de întrebare această clasificare.



## 2. CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ANORGANICI

Poziția fiecărui element în sistemul periodic este legată de structura sa electronică, de masa atomică, deci de numărul de electroni și protoni ce intră în constituția sa. Așa cum este bine știut electronii exteriori determină proprietățile chimice ale elementului, valența, potențialul său de ionizare și deci capacitatea de a forma anumite combinații, de a participa la diferite reacții chimice, inclusiv la cea de încatenare macromoleculară.

Să analizăm mai întâi corelația dintre poziția fiecărui element în sistemul lui Mendeleev și capacitatea sa de a genera polimeri homocatenari. Din acest punct de vedere totalitatea elementelor poate fi divizată în trei grupe: prima cuprinzând metaloizii gazoși precum și gazele rare, reprezentând substanțe cu masă moleculară mică; a doua include elementele capabile de a forma polimeri homocatenari, iar cea de a treia cuprinde metalele.

Se observă clar (fig. 16) că prima grupă conține elementele dispuse în partea dreaptă a sistemului periodic, cele capabile de a participa la formarea polimerilor homocatenari ocupă poziția centrală intermediară, iar metalele partea stângă inferioară.

Existența unor anumite regularități în repartiția elementelor chimice reiese mai clar dacă se examinează sistemul periodic în interpretarea lui Bohr (fig. 17).

Astfel se constată ușor că elementele capabile să se transforme în polimeri, se învecinează cu cele incapabile de aceasta pe de o parte și cu metalele pe de altă parte. Tendința de încatenare cea mai pronunțată se manifestă la elemente ca bor, carbon, siliciu, fosfor, sulf, germaniu, arsen, selen, stibiu, bismut și telur, între care carbonul se distinge printr-o capacitate neobișnuită de a da lanțuri lungi. Spre a explica manifestarea diferențiată a capacității de a se transforma în lanțuri homocatenare, a diferitelor elemente, s-a cercetat stabilitatea legăturilor interatomice corespunzătoare; valorile caracteristice sînt sistematizate în tabela 14.

Se observă clar că elementele capabile să se transforme în lanțuri homocatenare se caracterizează prin energii de legătură depășind 37 kcal/mol. La valori inferioare acesteia nu se manifestă capacitatea de a forma polimeri homocatenari — cazul specific al oxigenului și azotului. Pe măsura creșterii energiei de legătură, homocatenenele se stabilizează, iar capacitatea lor de a forma înlanțuiri moleculare de dimensiuni mari, devine mai mare.



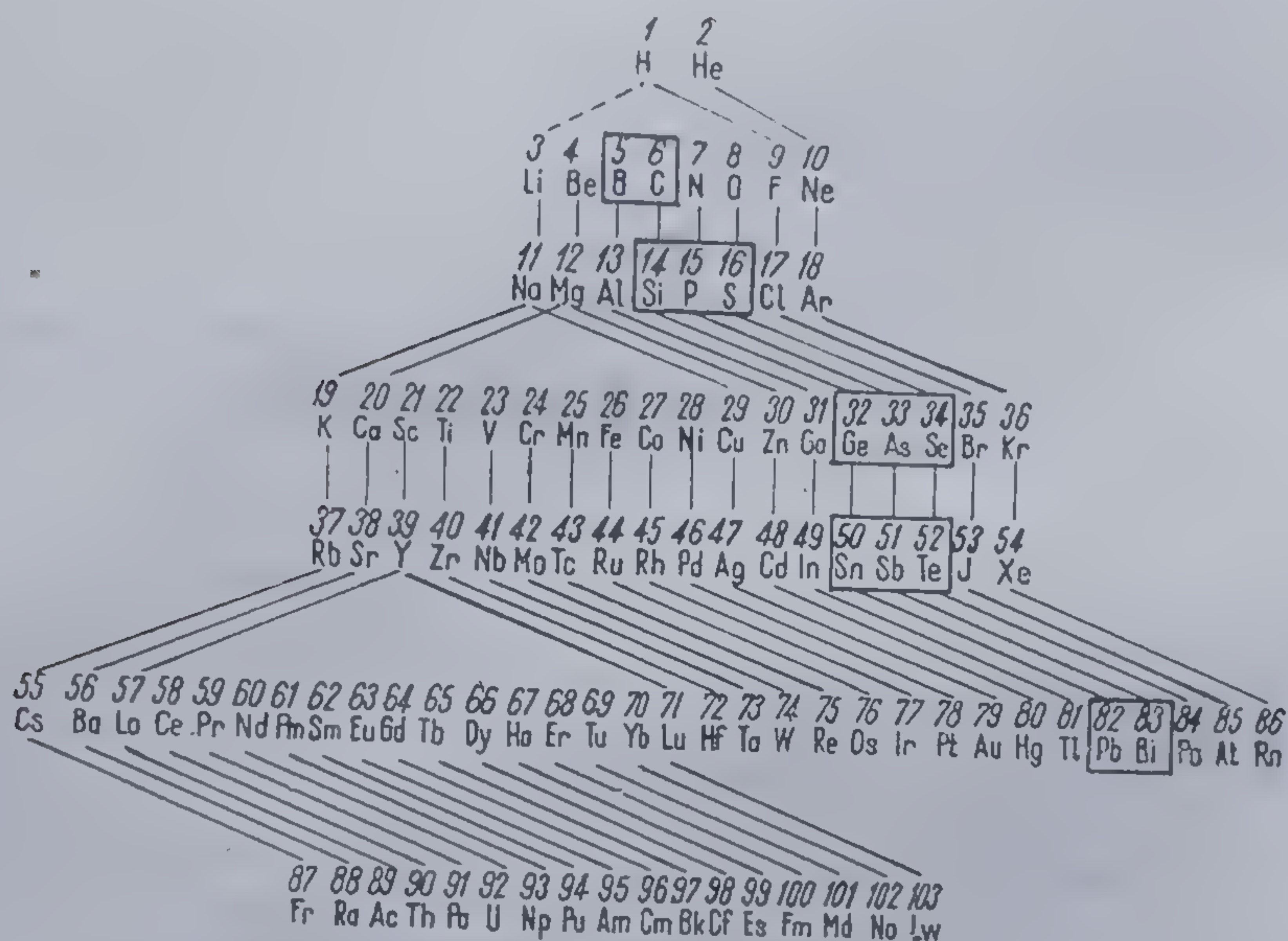


Fig. 17 Capacitatea elementelor de a forma polimeri homocatenari (cele încadrate) [8]

Tabela 14

Energia de legătură a polimerilor homocatenari

| Legătura | Energia de legătură kcal/mol |      |      |      | Legătura | Energia de legătură kcal/mol |      |      |
|----------|------------------------------|------|------|------|----------|------------------------------|------|------|
|          | [11]                         | [12] | [13] | [14] |          | [11]                         | [12] | [13] |
| C—C      | 83,1                         | 66,2 | 64   | 80   | As—As    | 32,1                         | 35   | 38   |
| Si—Si    | 42,2                         | 45   | 50   | 45   | Sb—Sb    | 30,2                         | 29   | 34   |
| Ge—Ge    | 37,6                         | 45   | 40   | 39,2 | S—S      | 50,9                         | 54   | 50   |
| N—N      | 38,4                         | 21   | 32   | 37   | Se—Se    | 44,0                         | 41   | 42   |
| P—P      | 51,3                         | 48   | 50   | 53   | O—O      | 34                           | —    | —    |

Această caracteristică devine maximă la carbon, caracterizat prin energia de legătură cea mai ridicată. Alături de acest considerent de primă însemnătate al valcreei energiei de legătură se mai ia în seamă și influența puternică a împiedecărilor sterice asupra procesului de obținere a polimerilor. Astfel, polimerii înalți tridimensionali se topesc și se distrug la temperaturi mult mai ridicate, comparativ cu cei liniari, fapt explicabil prin aceea că la primul tip de compuși de impune distrugerea unor legături de valență principale, ce leagă transversal lanțurile macromoleculare, iar în cel de a doilea — al polimerilor liniari, trebuie învinse legături intermoleculare de valoare redusă.







Tabela 15

## Energia de legătură a polimerilor heterocatenari

| Legătură | Energia de legătură<br>kcal/mol |      |         | Legătura | Energia de legătură<br>kcal/mol |      |          |
|----------|---------------------------------|------|---------|----------|---------------------------------|------|----------|
|          | [11]                            | [12] | [14,15] |          | [11]                            | [12] | [14, 15] |
| Si—O     | 98,3                            | 117  | 89,3    | N—O      | 61                              | 39   | —        |
| B—O      | —                               | 113  | 119,3   | Si—S     | 60,9                            | 70   | 60,9     |
| As—O     | —                               | 73   | 64,5    | C—S      | 54,3                            | 59   | 61,5     |
| P—O      | —                               | 80   | 81,7    | B—N      | —                               | 82   | 104,3    |
| Sb—O     | —                               | 71   | —       | C—N      | —                               | 82   | 104,3    |
| C—O      | 70                              | 77,1 | 79,0    | Al—C     | —                               | —    | 61,6     |

În cadrul polimerilor heterocatenari, grupa combinațiilor complexe, în care unitățile structurale se reunesc prin legături coordinative, ocupă un loc de sine stătător. La formarea lor colaborează diverse metale ce devin centre de fixare a diferiților liganzi organici sau anorganici. Aspectele teoretice ale chimiei combinațiilor macromoleculare coordinative sînt încă puțin elucidate deși numărul polimerilor sintetizați pe această bază este suficient de ridicat.



### 3.

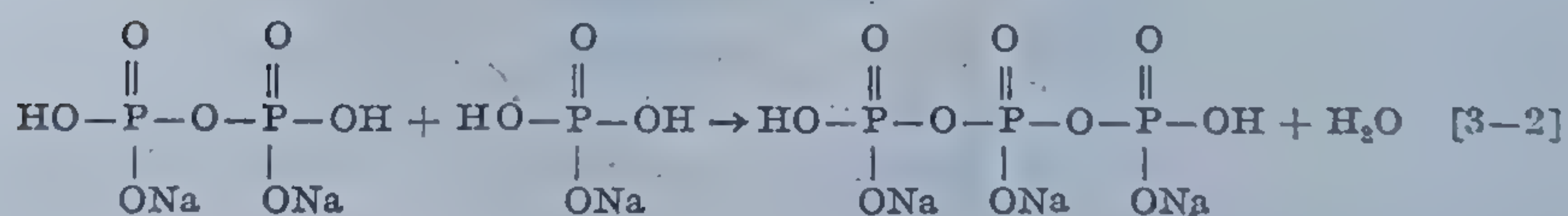
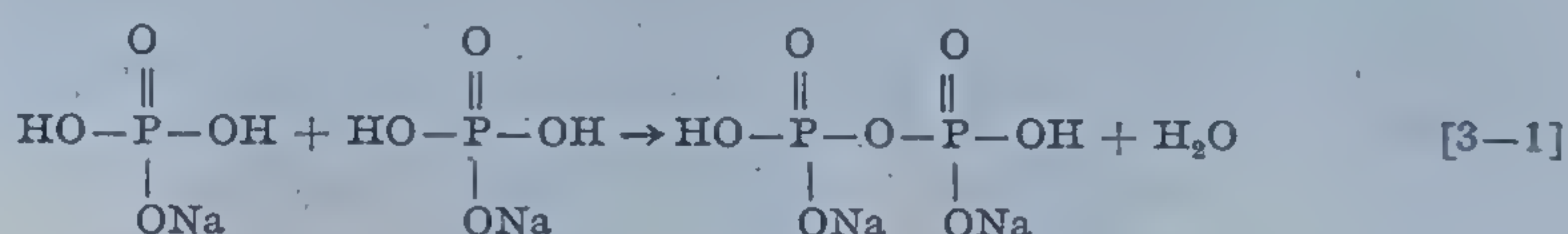
## METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ANORGANICI

Sinteza compuşilor macromoleculari anorganici se bazează pe cele două procese fundamentale ale chimiei macromoleculare — polimerizarea și policondensarea. Întrucât mai numeroși sînt polimerii preparați pe a doua cale, în succinta expunere privind metodele de obținere a polimerilor anorganici, se va porni de la reacția de policondensare, redată prin cîteva variante principale.

### 3.1. PROCESELE DE CONDENSARE LA TEMPERATURI ÎNALTE

La baza acestui proces stau două tipuri de interacțiuni fundamentale — condensarea și reacțiile în fază solidă.

Reacția de condensare se realizează supunînd acțiunii temperaturilor înalte specii moleculare identice sau diferite și este însoțită desigur de eliminarea moleculelor mici. Deshidratarea fosfatului monosodic este un exemplu de reacție între molecule de același fel:



Teoretic, prin eliminarea moleculelor mici, de apă, reacția poate fi continuată pînă la obținerea lanțurilor de poli(fosfat de sodiu) infinit de lungi. Practic dimensiunile acestora se reglează prin factori fizici sau chimici.

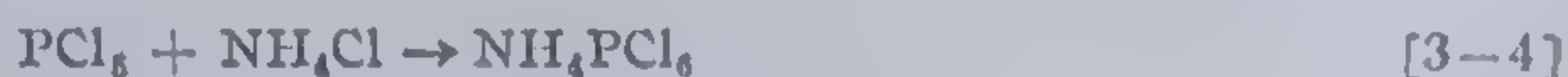
Obținerea poli(clorurilor de fosfonitril) cu grade mici de polimerizare este un exemplu de reacție de condensare decurgînd între specii moleculare



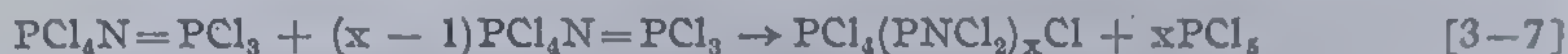
diferite. Ele se desfășoară între pentaclorura de fosfor și clorura de amoniu, în stare solidă, la temperatura de 145° [16]:



J. E. Proctor [17], consideră că reacția este mai complicată, prima sa etapă putând fi exprimată prin:

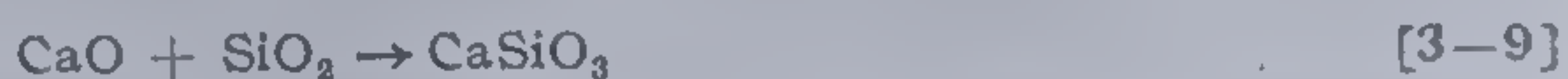


Produsul este instabil, se decompune prin eliminări succesive de HCl transformându-se într-un nou intermediar:  $\text{NH}=\text{PCl}_3$ , condensarea fiind posibilă pe trei căi:



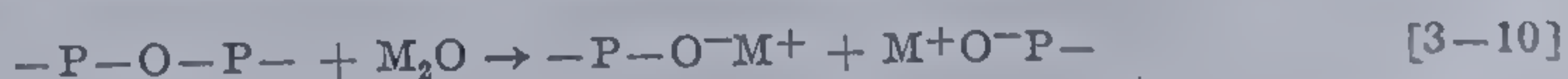
Se constată că pe calea [3-5] produsul final este un polimer de forma  $(\text{PNCl}_2)_x$ , iar în celalalte două cazuri [3-6] și [3-8] rezultă  $\text{PCl}_4(\text{PNCl}_2)_x\text{Cl}$ . Ambele forme au putut fi izolate în condiții specifice de lucru.

Se pot da numeroase exemple de reacții decurgând în stare solidă, caracteristice fiind cele dintre oxizii alcalini și alcalinoteroși cu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ele se desfășoară de asemenea la temperaturi ridicate. Formarea metasilicatlui de calciu poate fi reprezentată prin:



Metasilicatul rezultă prin încălzirea la 700–1200°, în cuptoare cu cocs, a  $\text{CaCO}_3$  cu bioxid de siliciu, în raporturi echimoleculare, ca produs secundar de reacție rezultând bioxidul de carbon.

Structura polimerilor obținuți este condiționată hotărâtor de raportul dintre partenerii de reacție. Astfel se cunoaște că oxizii nemetalici de forma  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prezintă structuri tridimensionale. Dacă reținem primul exemplu rețeaua sa va fi alcătuită din legături  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Acțiunea oxidului metalic asupra rețelei, constă în:



Deci acțiunea oxidului metalic va produce ruperea succesivă a legăturilor  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  din rețeaua oxidului nemetalic, transformându-l în acest mod, treptat în fragmente de rețea tridimensională, de polimer bidimensional, ramificat și liniar al cărui grad de polimerizare se va reduce continuu pînă la distrugerea totală a polimerului, care în ultimă instanță se transformă în ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  cantitativ echivalenți cu  $\text{M}^+$ .

Atît condensarea, cît și reacțiile în stare solidă se pot realiza prin metodele deshidratării, sinterizării, hidrotermică și de cristalizare-topire.

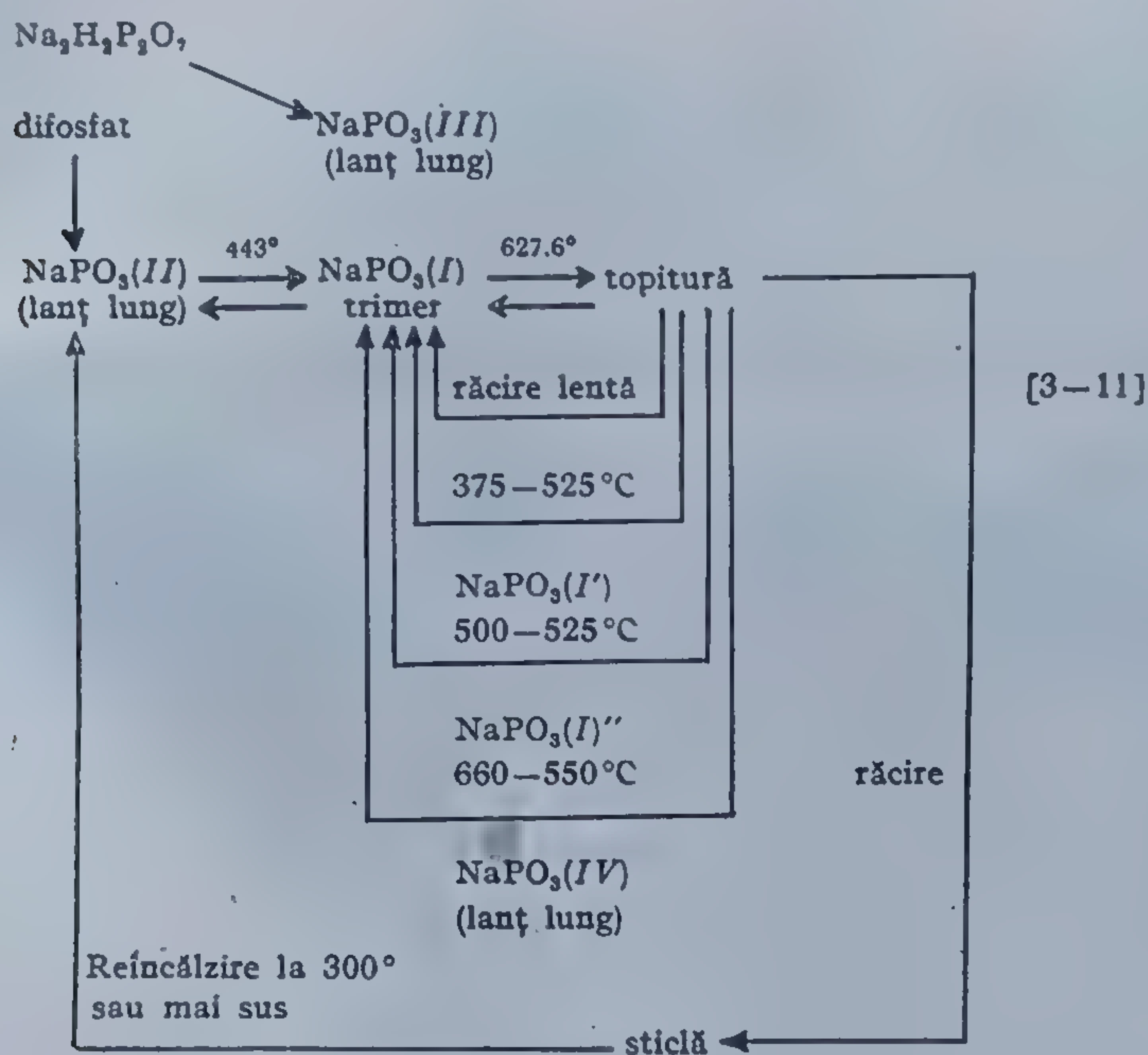
Reținem în continuare pentru concretizarea fiecăreia dintre metodele enumerate cîteva exemple mai reprezentative.



## 3.1.1. Condensarea prin deshidratare

Metodele de condensare prin procedeul deshidratării se bazează pe anhidrizarea sărurilor acizilor și au fost utilizate în principal pentru prepararea polifosfaților și ulterior extinse la polimerii arsenici, fosfoarsenici și silicați.

Un exemplu tipic este cel al preparării  $\text{NaPO}_3$ , capabil să existe în patru forme distincte (I-IV).  $\text{NaPO}_3(\text{I})$  este un trimetafosfat ciclic  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , cristalin, cu solubilitate extrem de mare în apă. Formele (II) și (III) există respectiv la temperaturi înalte și joase, sînt insolubile în apă și se cunosc sub denumirea de sarea lui M o d d r e l e.  $\text{NaPO}_3(\text{IV})$  — sarea lui K u r r o l prezintă solubilitate redusă și are structură fibroasă asemănătoare asbestului. Formele (II-IV) se pot obține sub formă de lanțuri lungi prin deshidratarea  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  sau hidroxizilor corespunzători, trecînd prin faza de pirofosfat care ulterior suferă transformările sintetizate mai jos:



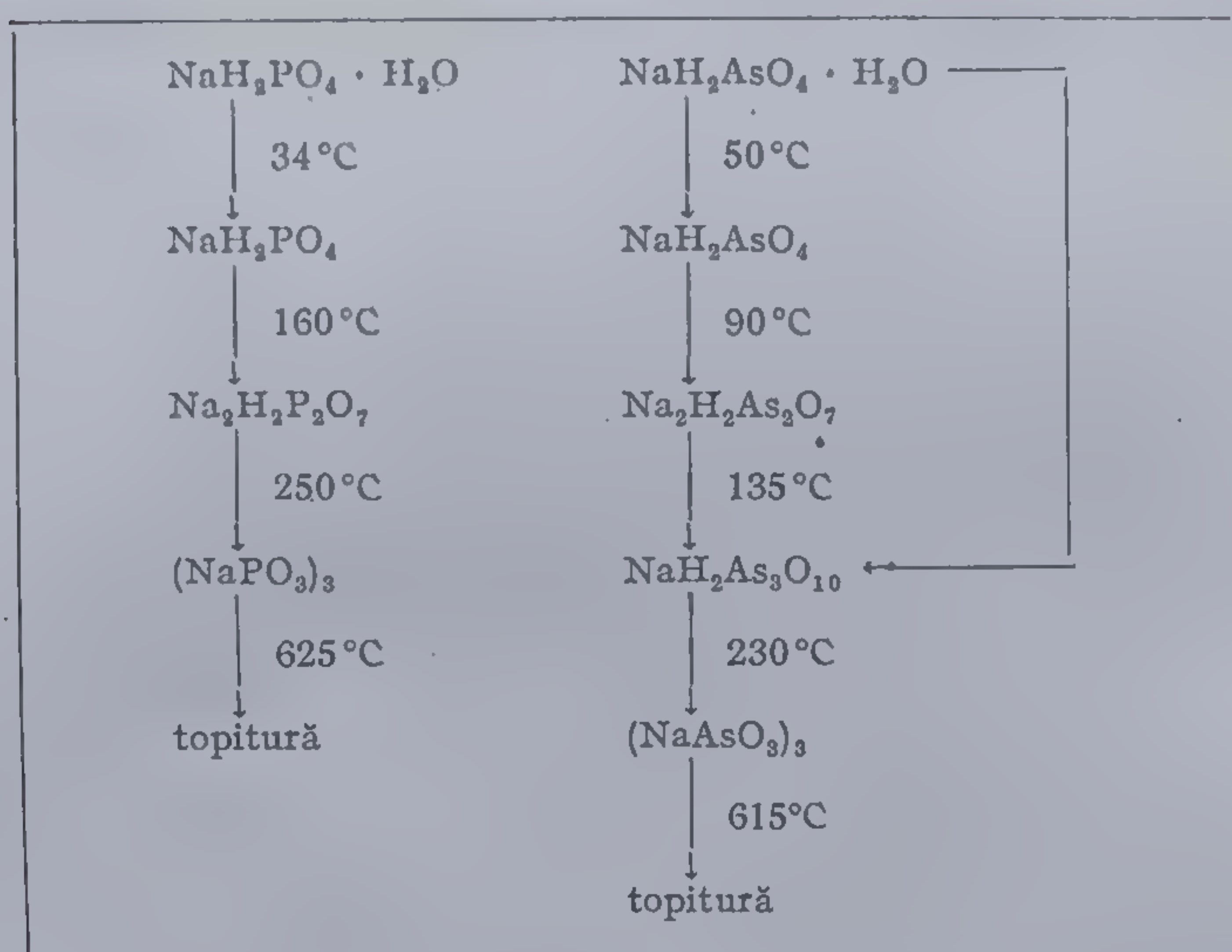
E. Thilo și H. Z. Grunze [18] arată că factorii principali care dirijează aceste transformări sînt: existența vaporilor de apă în mediu, dimensiunea cationului și valența sa precum și excesul de acid fosforic.

Pe aceeași cale se pot obține și polimerii de arsen (tabela 16), fosfoarsen [19,20] sau siliciu [21,22].



Tabela 16

Deshidratarea ortoarsenatului monosodic comparativ  
cu a ortofosfatului monosodic [9]



### 3.1.2. Condensarea prin sinterizare

Această condensare implică reacții în fază solidă, la temperaturi înalte și stă la baza sintezei polisilicaților, poliboraților și polialuminaților.

În scopul obținerii polisilicaților reacțiile se realizează prin amestecarea bioxidului de siliciu cu oxizi, carbonați sau hidroxizi ai metalelor alcaline, sau alcalino-terose și încălzire la 700-1500°C. Reacția totală este:

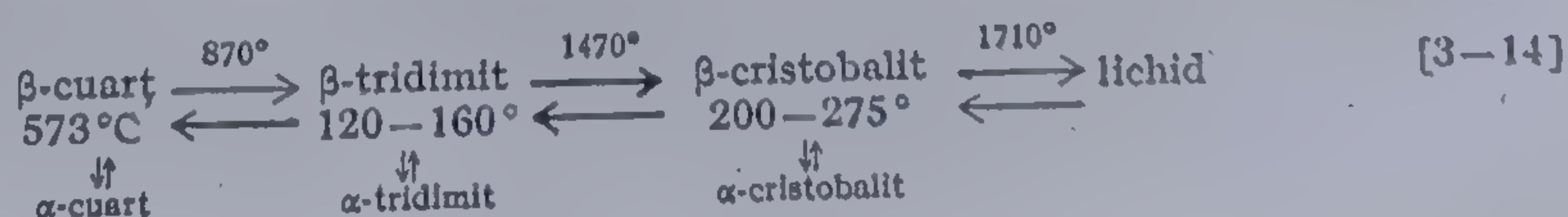


unde  $\text{M}^+$  — cationul metalului alcalin,



$\text{M}^{2+}$  — cation al unui metal alcalino-pământos.

În aceste sinteze trebuie să se țină seama că  $\text{SiO}_2$  se poate prezenta în mai multe forme cristaline, iar condițiile de reacție trebuie să se aleagă în conformitate cu forma utilizată:





Obținerea polisilicaților din sisteme conținând  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\beta$ -cuarț a fost cercetată de către A. G. Repa [23]. El arată că sinteza decurge prin eliminarea ca produs secundar a bioxidului de carbon și este hotărâtă în principal de raportul  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , așa cum rezultă din tabela 17 în care sînt trecute și temperaturile la care are loc formarea polisilicatului comparativ cu cele termodinamic calculate.

Tabela 17

Reacții de bază la formarea silicaților prin sinterizare [9]

| Reacția   | Temperatura calculată<br>°C | Temperatura experimentală<br>°C |
|---|-----------------------------|---------------------------------|
| $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$         | 598                         | —                               |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$           | 300                         | 320                             |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$ | 187                         | 320                             |

Pe același principiu se obțin poligermanați plecînd de la oxizii elementului ( $\text{GeO}_2$ ) prezentînd structură tridimensională infinită asemănătoare  $\text{SiO}_2$  [24], poliborați [25], polialuminați [26].

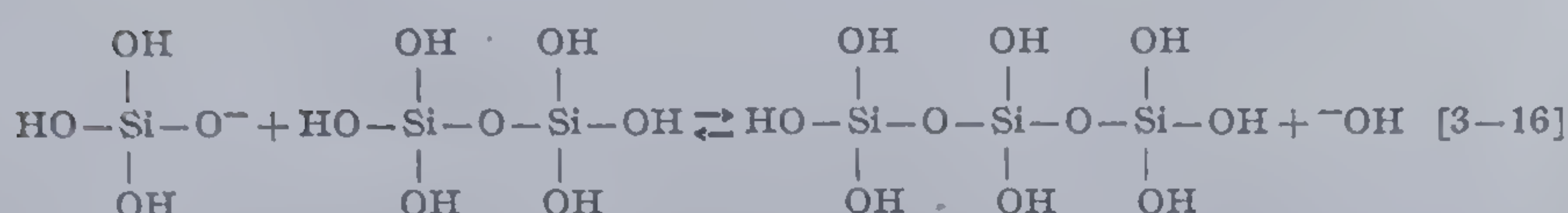
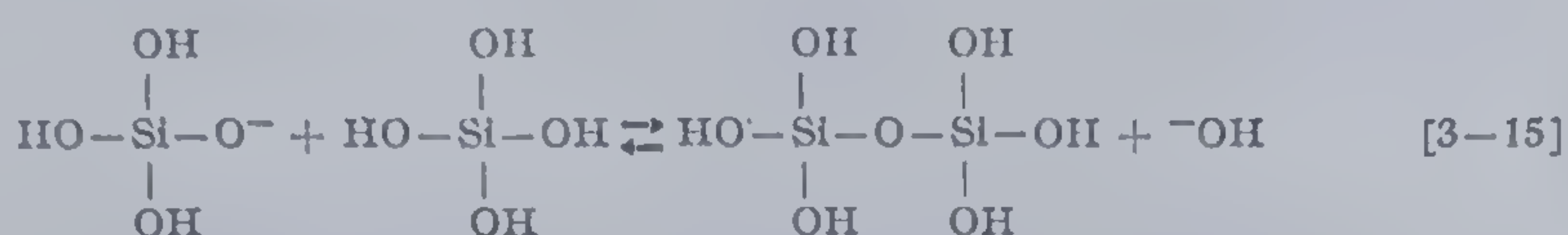
### 3.1.3. Condensarea prin metoda hidrotermică

Principiul acestei sinteze este încălzirea soluțiilor apoase ale reactanților în autoclave sub presiune. Spre deosebire de procedeul anterior, de sinterizare, care implică sisteme binare în acesta se utilizează amestecuri ternare. Cîteva concluzii interesante cu privire la transformarea sistemului  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  au fost obținute de către I. Friedman [27].

Sinteza s-a condus între soluția diluată a unei halogenuri alcaline ( $\text{NaF}$ ) și sticla de silice transparentă, ca sursă de siliciu, la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . În timpul procesului sticla se devitrificază și se transformă parțial în  $\alpha$ -cuarț. Soluția finală, rămasă în autoclavă conține ionii halogenurii utilizate, alături de un material amorf. Prin evaporarea soluției, eliberarea ionilor halogenati și deshidratarea reziduului rezultă un material amorf și cuarț atunci cînd aceste operații se conduc la temperaturi inferioare celei de tranziție a cuarțului în cristobalit, sau dacă temperaturile sînt superioare, se obține cristobalit și material amorf. Sinteza hidrotermică este sensibil influențată de  $\text{pH}$ -ul mediului, formarea  $\alpha$ -cristobalitului și  $\alpha$ -cuarțului fiind condiționată de prezența ionilor de hidroxil în soluție. Conducînd depolimerizarea sticlei la  $\text{pH}$  mai mare decît 7 rezultă ioni  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , iar la  $\text{pH} = 10-12$   $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  care asigură respectiv transformarea la  $\alpha$ -cristobalit sau  $\alpha$ -cuarț. Pe baza acestei constatări a fost posibilă formularea mecanismului sintezei hidrotermice, în baza căreia  $\alpha$ -cuarțul ar rezulta prin auto-



polimerizarea ionului  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$ , sau a formei sale hidratate  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ , iar  $\alpha$ -cristobalitul prin copolimerizarea  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  cu molecule de acid monosilicic nedisociat, la un  $\text{pH}=7-9$ :



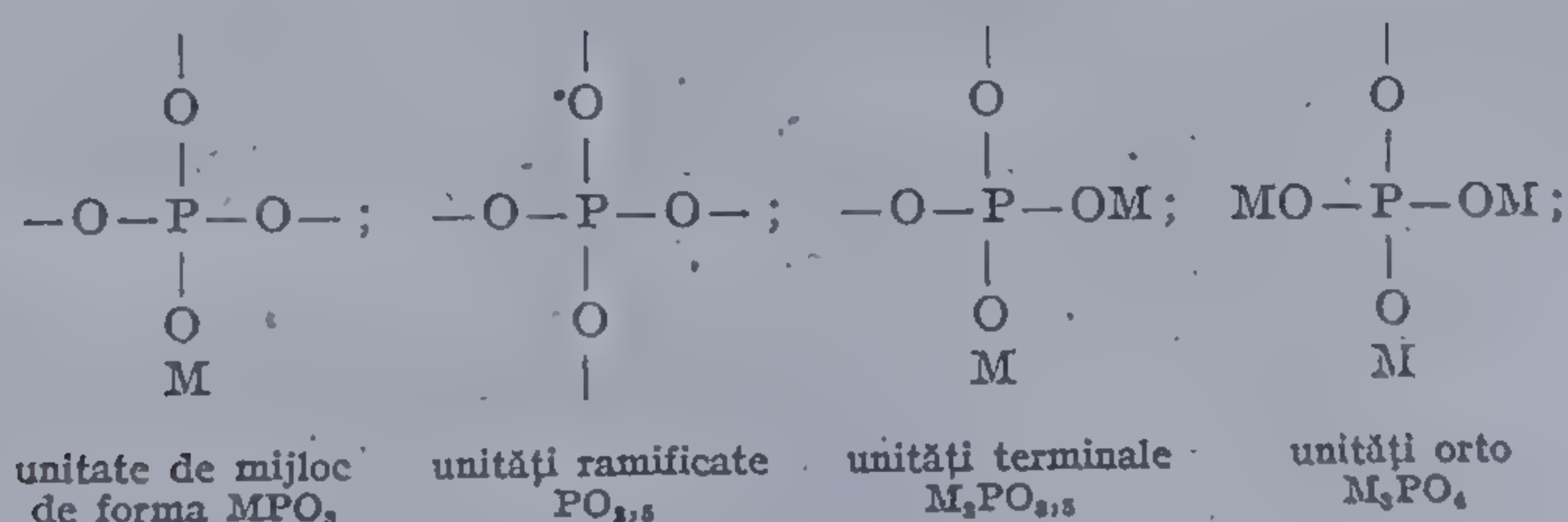
Un mecanism similar a fost propus de către K. D. Ashley și W. B. Ionnes pentru polimerizarea acidului silicic la temperatura de  $25^\circ$  [28].

E. R. Schaw și colab. sintetizează pe cale hidrotermică poligermanați de forma  $\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  [29]. În același mod este posibilă formarea hidraluminaților și boraților.

### 3.1.4. Condensarea prin topire-cristalizare

Un model este obținerea  $\text{NaPO}_3(\text{IV})$  din topitura fosfatului de sodiu la temperaturi mai mari de  $627,6^\circ\text{C}$ , supusă procesului de recrystalizare.

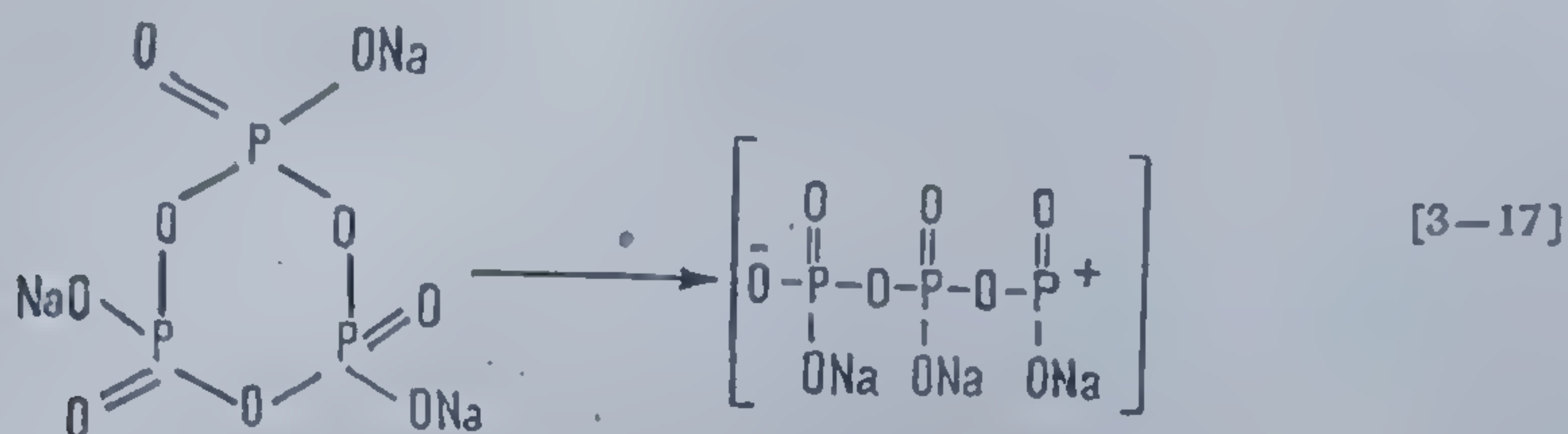
Topiturile fosfaților pot fi considerate ca sisteme în care continuu se rup și se refac legături de tip P-O-P, favorizând apariția unei varietăți de unități structurale ca:



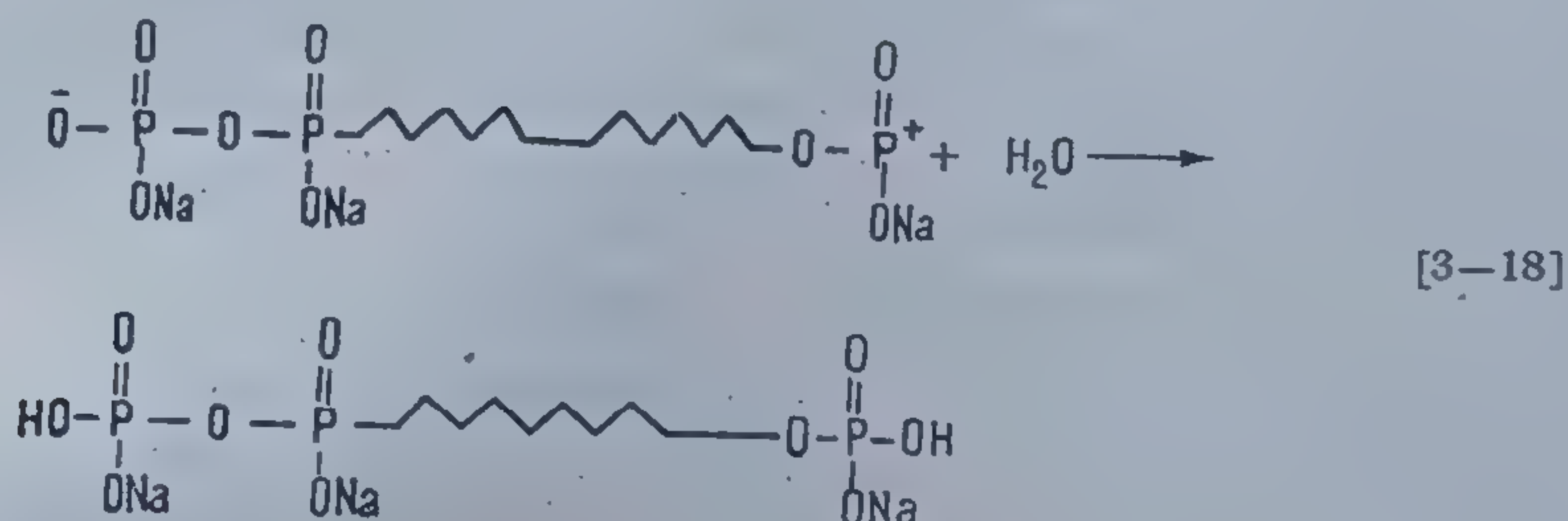
Proporția dintre ele depinde de raportul  $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ . Când acesta este subunitar predomină unități de mijloc, ramificate și terminale, iar când este 1 există unități de mijloc și finale; distribuția lor fiind de asemenea determinată de temperatură și presiunea vaporilor de apă.



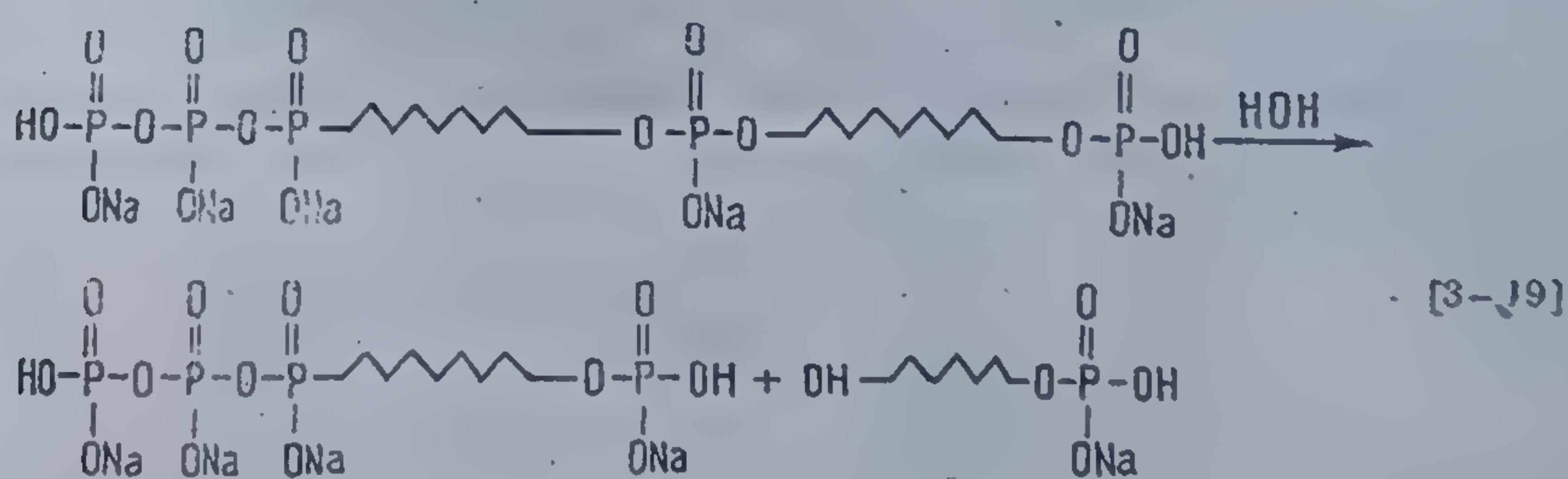
A. Winkler și E. Thilo sugerează o structură ciclică pentru metafosfatul de sodiu  $(\text{NaPO}_3)_3$  capabilă să se desfacă în lanțuri liniare, apte de polimerizare:



Întreținerea poate avea loc prin interacțiuni cu ionii rezultați prin ionizarea apei:



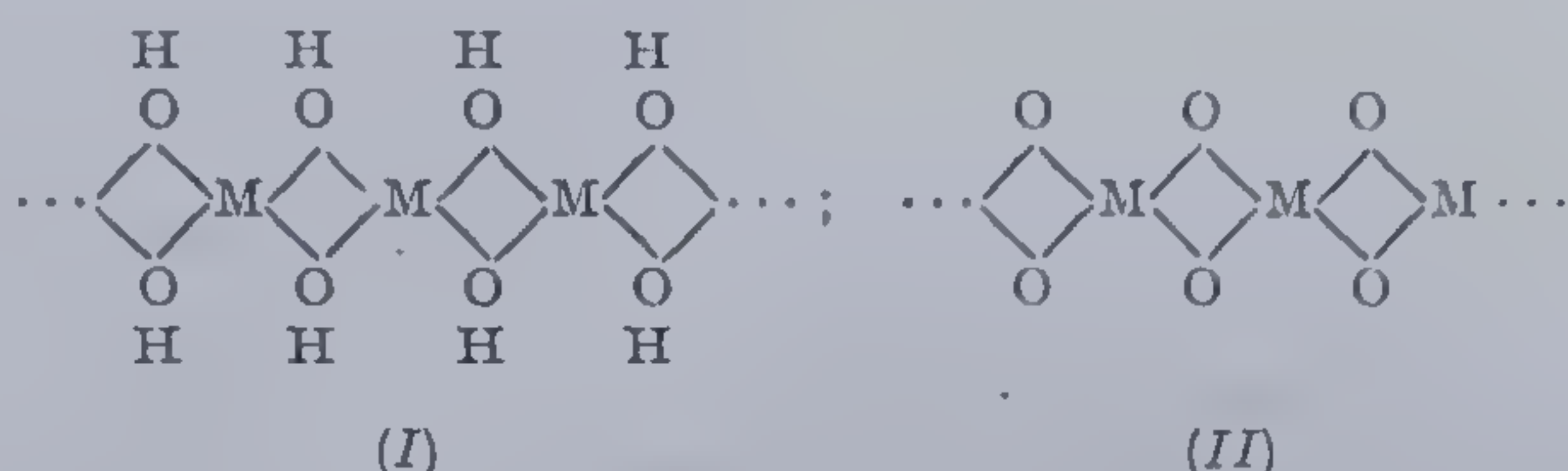
Pe de altă parte vaporii de apă pot iniția o reacție de hidroliză, care să contureze creșterea lanțurilor la dimensiuni mari:





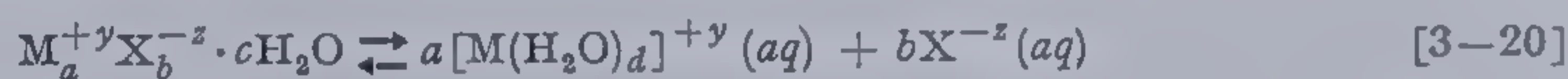
## 3.2. AGREGAREA CATIONICĂ ÎN SOLUȚIE

Procesul de dizolvare a sărurilor metalelor, mai ales în apă, dar și în alți dizolvanți, este însoțit în anumite condiții de agregarea cationică, care conduce la formarea complexilor polinucleari reuniți prin punți hidroxo (I) sau oxo (II):



Deși complexii formați conțin doar grupe capabile să interacționeze, există totuși posibilitatea apariției mai multor centre de legare, numeric determinate de numărul de coordinație al metalului.

Procesul de agregare cationică decurge în esență în modul următor: sarea metalică reprezentată prin formula generală  $M_a^{+y}X_b^{-z} \cdot cH_2O$  ( $M$  — cationul metalic,  $X$  — anionul,  $+y$  și  $-z$  încărcările corespunzătoare,  $a$  și  $b$  — numărul de anioni și cationi asociați la dizolvare în apă formează:



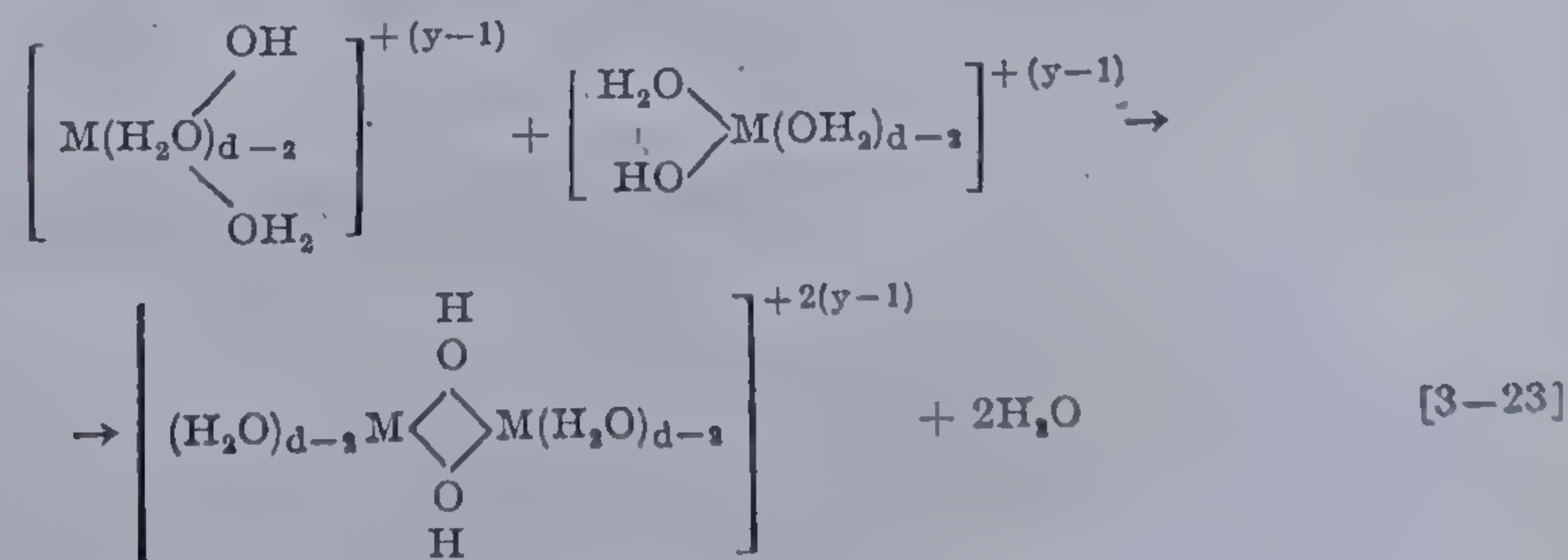
se produce astfel solvatarea metalului  $M^{+y}$  prin asocierea cu  $d$  molecule de apă. Ionul complex „solvatat” prin reacție cu apa dă:



În această fază cationul solvatat transferă un proton, transformînd apa într-un ion de hidroniu, proces ce continuă pînă cînd întreaga cantitate de apă coordinată la metal suferă pierderea protonului:

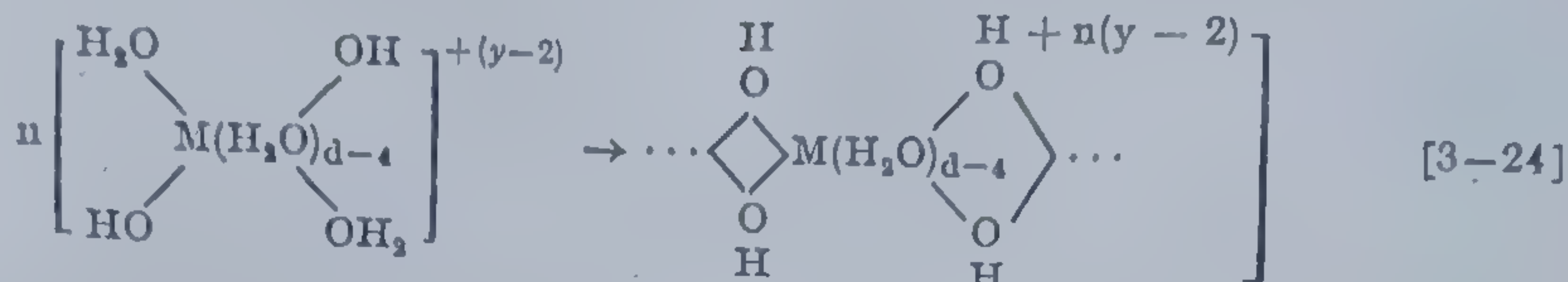


Agregarea cationică are loc prin interacțiunea a două sau mai multe molecule parțial hidrolizate:

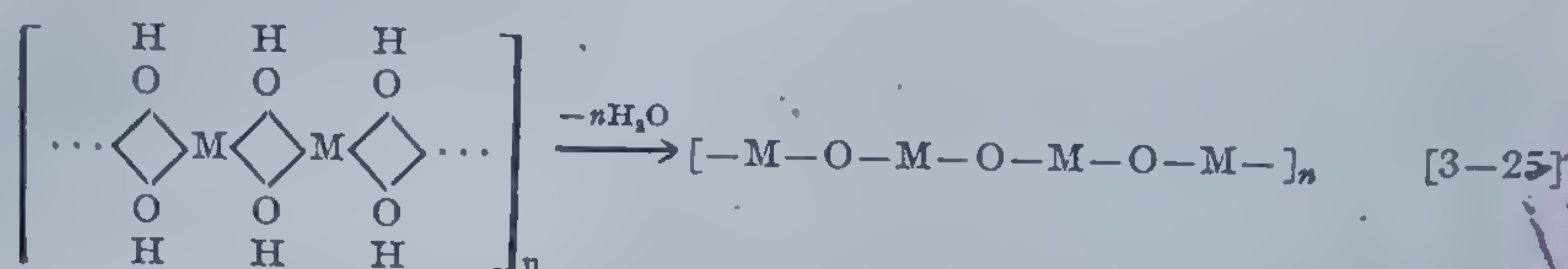




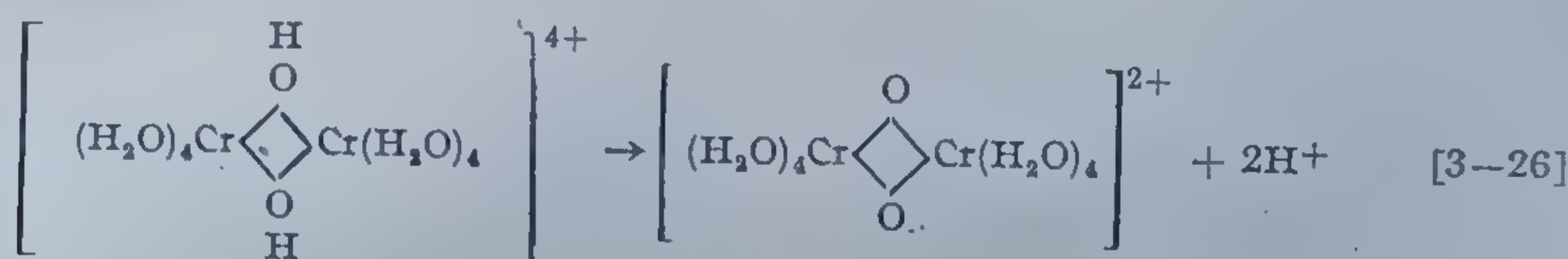
unități dinucleare legate hidroxilo, cresc ulterior transformându-se într-un complex polinuclear:



Solurile de hidroxid de aluminiu, beriliu, thoriu, titan, zirconiu, crom conțin astfel de specii polinucleare unite prin punți dionice (dihidroxo), care ulterior, în condiții specifice se modifică fie în sensul pierderii moleculelor de apă între punți vecine, formând punți M-O-M:



fie a protonilor [30]:



În tabela 18, se prezintă cationi capabili de agregare ionică, clasificați în funcție de starea de oxidare. Dintre aceștia  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{III}}$  se transformă doar în dimeri,  $\text{Be}^{\text{III}}$  generează trimeri, iar  $\text{B}^{\text{III}}$  specii cu grade de polimerizare 5,6, atunci când se lucrează la pH mare.

Tabela 18

Cationi metalici favorizând procese de agregare ionică [9]

| Starea de oxidare | Ioni metalici   |
|-------------------|---|
| I                 | Ni, Hg, Co, Be, Cu, Sn, Pb  |
| III               | In, Ga, Sc, La, Co, Rh, Fe, Bi,   |
| IV                | Zr, Hg, Th, U, Pu, Ru, Nb, Ti, V (ca în $\text{VO}_2^+$ ), Ce                                   |
| V                 | Pa, Pu, (ca în $\text{PuO}_2^+$ ), Np (ca în $\text{NpO}_2^+$ )                                 |
| VI                | U (ca în $\text{UO}_2^{2+}$ ), Np (ca în $\text{NpO}_2^{2+}$ ), Pu (ca în $\text{PuO}_2^{2+}$ ) |

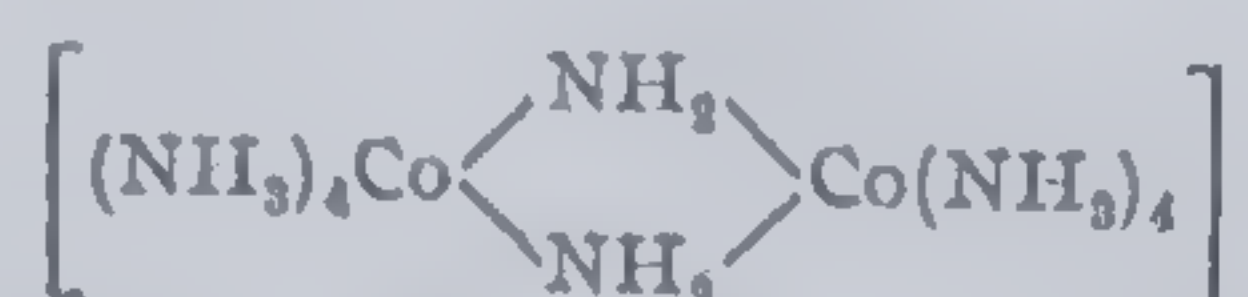
Reținem în continuare câteva exemple de agregare cationică decurgând în solvenți neapoși (amoniac lichid, alcooli anhidri):



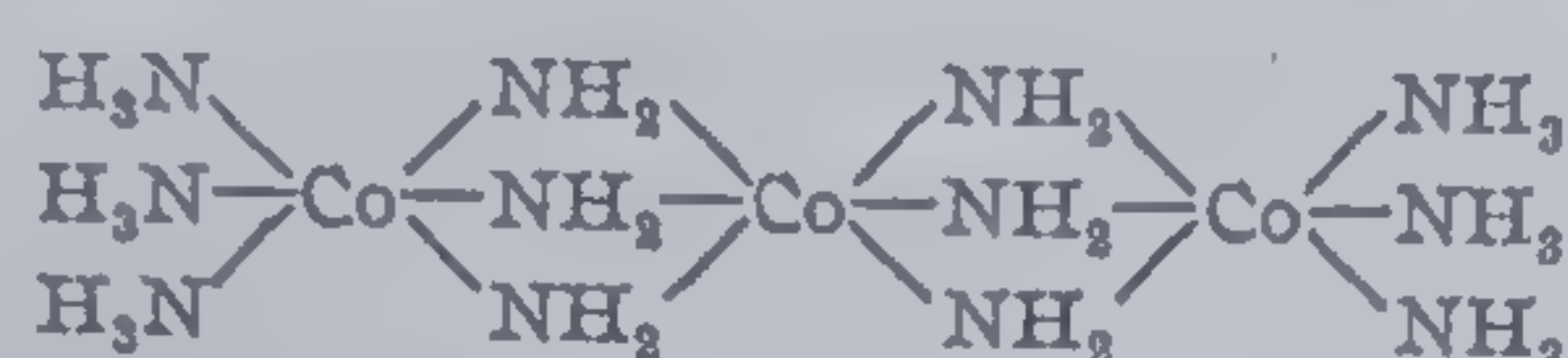
Ionizarea amoniacului lichid poate fi cuprinsă în reacția:



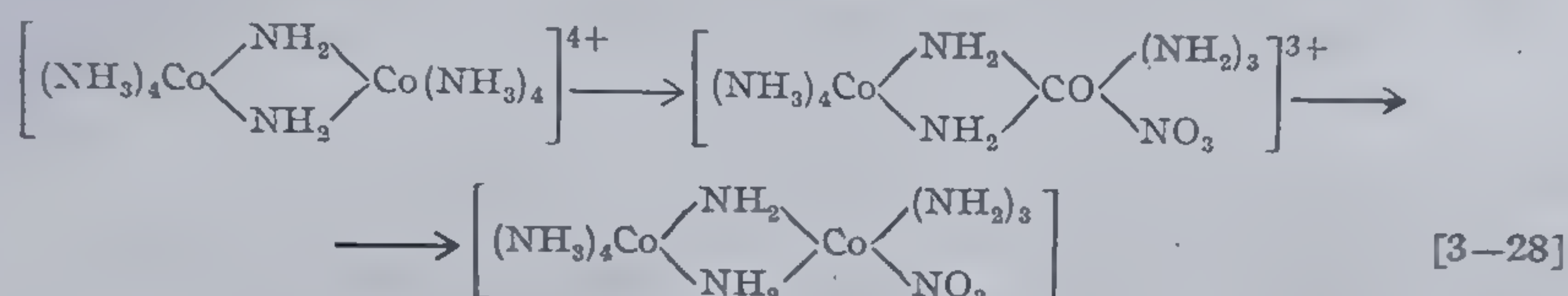
ionii  $\text{NH}_2^-$ , acționează similar hidroxililor apei. Prin reacții analoge cu cobaltul pot rezulta complecși de forma:



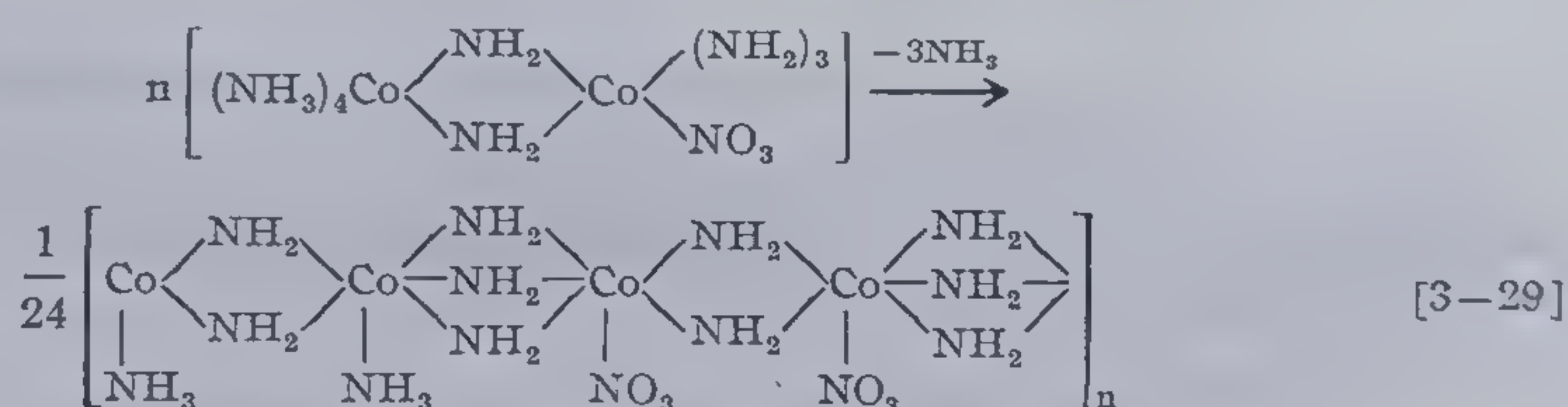
instabili, care prin pierderea a patru molecule de amoniac, precipită sub formă macromoleculară.



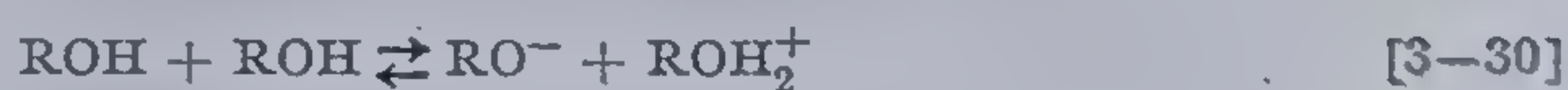
Adăugînd azotatului hexaminic al cobaltului trivalent, cantități adecvate de  $\text{KNH}_2$ , rezultă polimeri după mecanismul [31]:



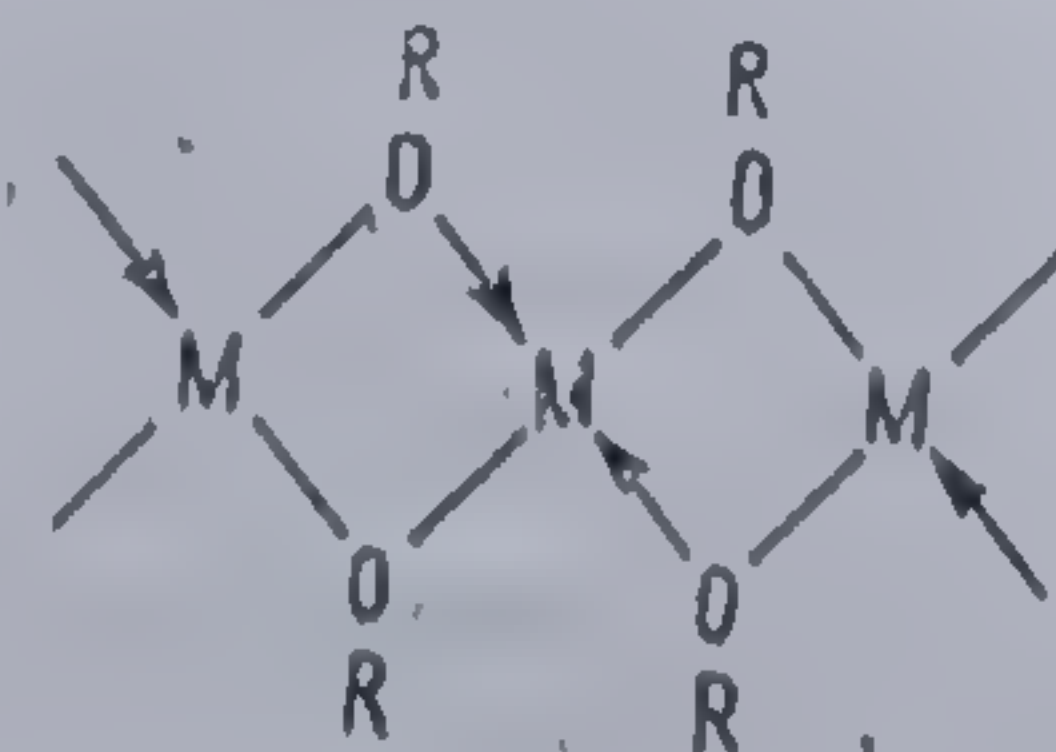
Produsul reacției [3-28] este un intermediar instabil, ce elimină  $\text{NH}_3$  transformîndu-se într-un compus macromolecular cu compoziția:  $\text{Co}_2(\text{NH}_2)_5(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)$ :



Lucrînd cu alcooli anhidri, ionizarea are drept rezultat:



În acest caz se formează specii polinucleare, conținînd punți RO, de forma:

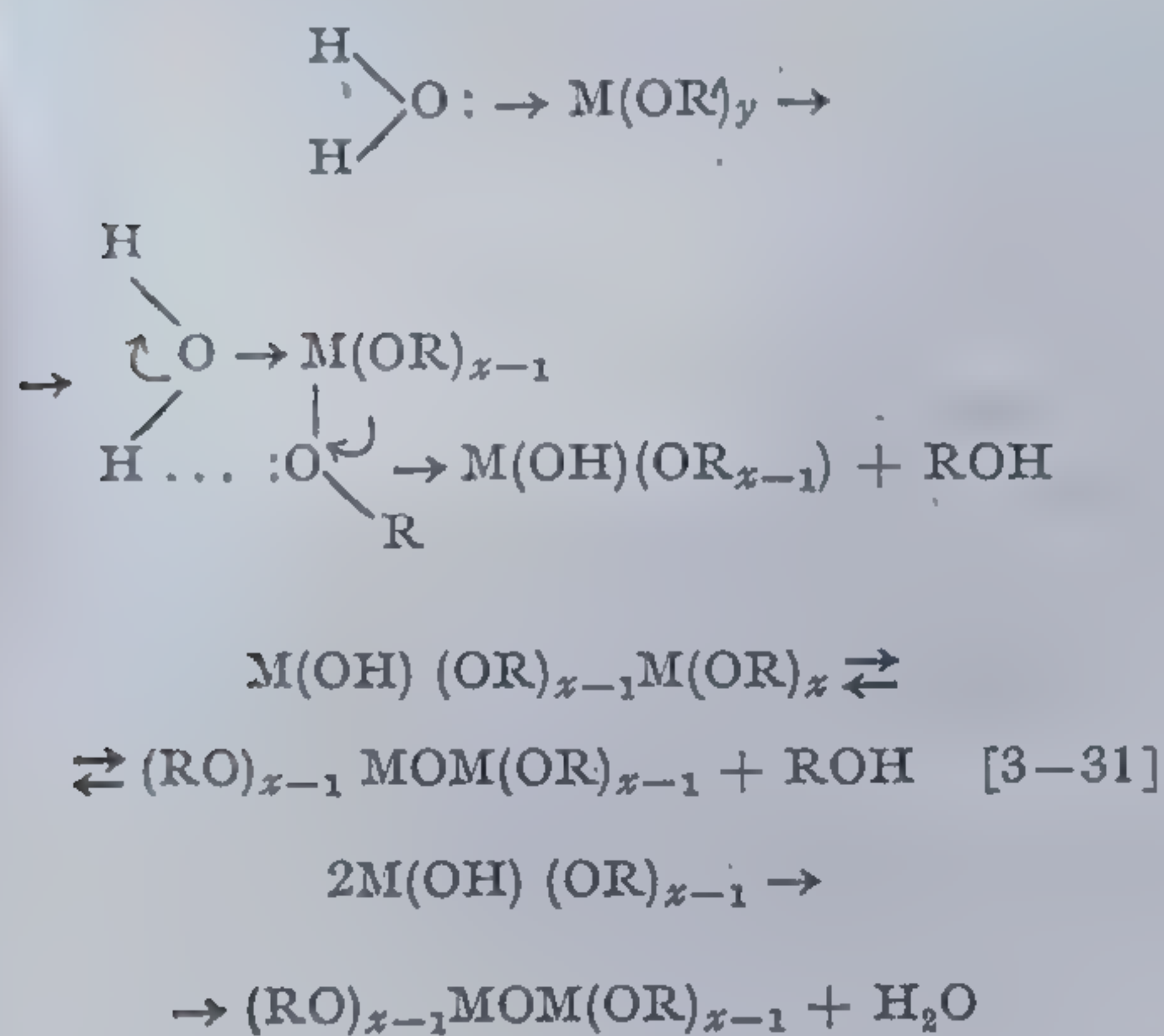




Cercetările în acest domeniu au fost dezvoltate de D. C. Bradley care a preparat alcoxizi de titan, hafniu, ceriu, niobiu, tantal, fier, uraniu și plutoniu.

În sfârșit, agregarea cationică favorizează apariția polimerilor, conținând punți de legătură mixte: oxid metal-alcoxidice, oxometal — hidroxoamidice sau metal — alcoxiamidice.

Prima categorie, corespunde formulei generale  $MO_x(OR)_y$ , reprezentată polimeri extrem de sensibili la acțiunea apei, care reticulează ușor, trecând în forme caracteristice prin legătura M-O-M. Mecanismul obținerii lor a fost discutat de către D.C. Bradley [31]:



Un proton din molecula apei interacționează cu oxigenul grupei alcoxi formînd o legătură de hidrogen, un rearanjament electronic asigură eliminarea unei molecule de alcool, iar hidroximetallalcoxidul format, reacționează mai departe în sensul eliminării moleculelor mici și conduce la obținerea polimerului.

În figurile 19-22 se redau schemele structurale ale cîtorva compuși macromoleculari astfel obținuți.

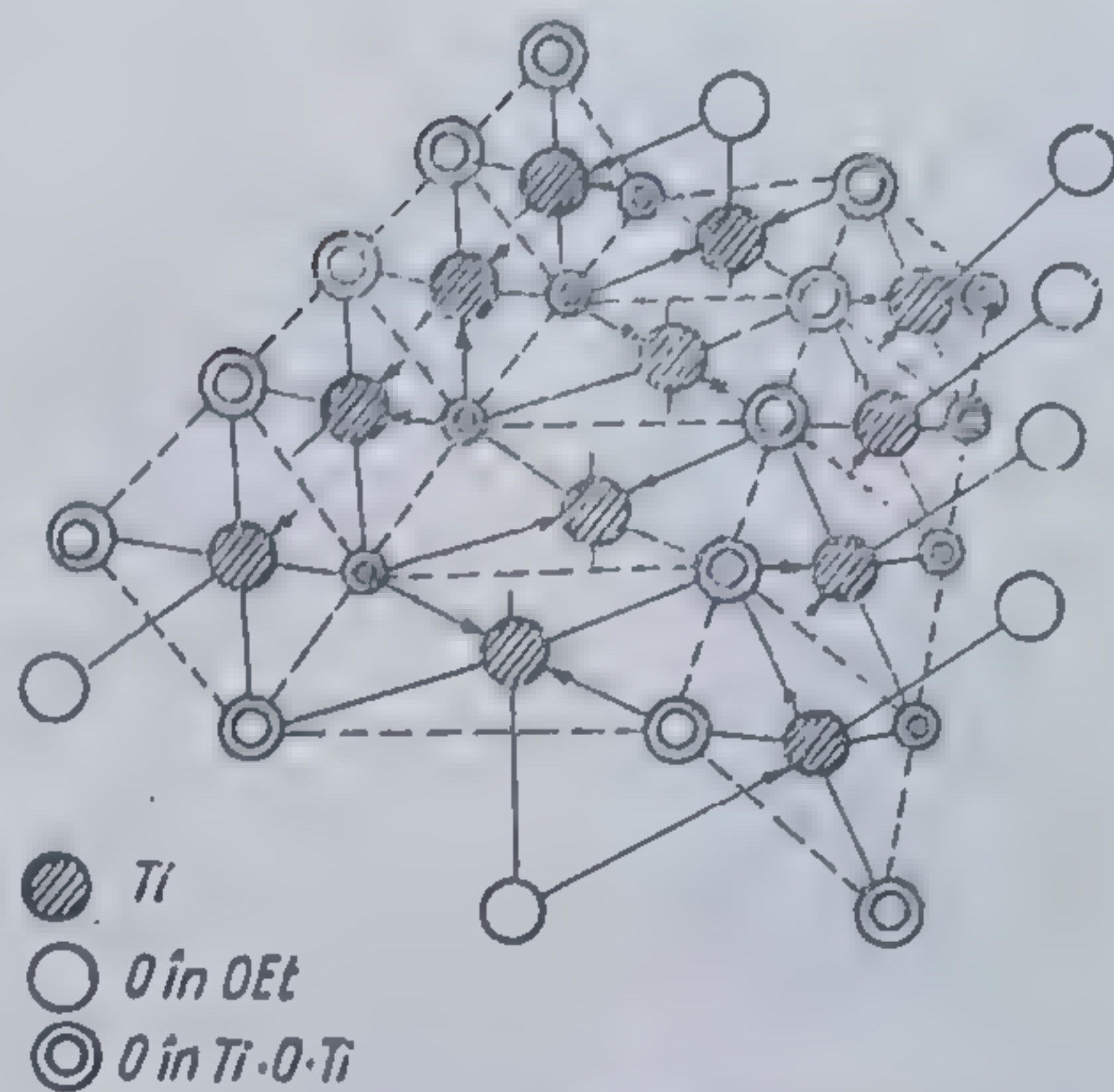


Fig. 19 Structura polimerului  $Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OEt)_{4(x+3)}$  [9]

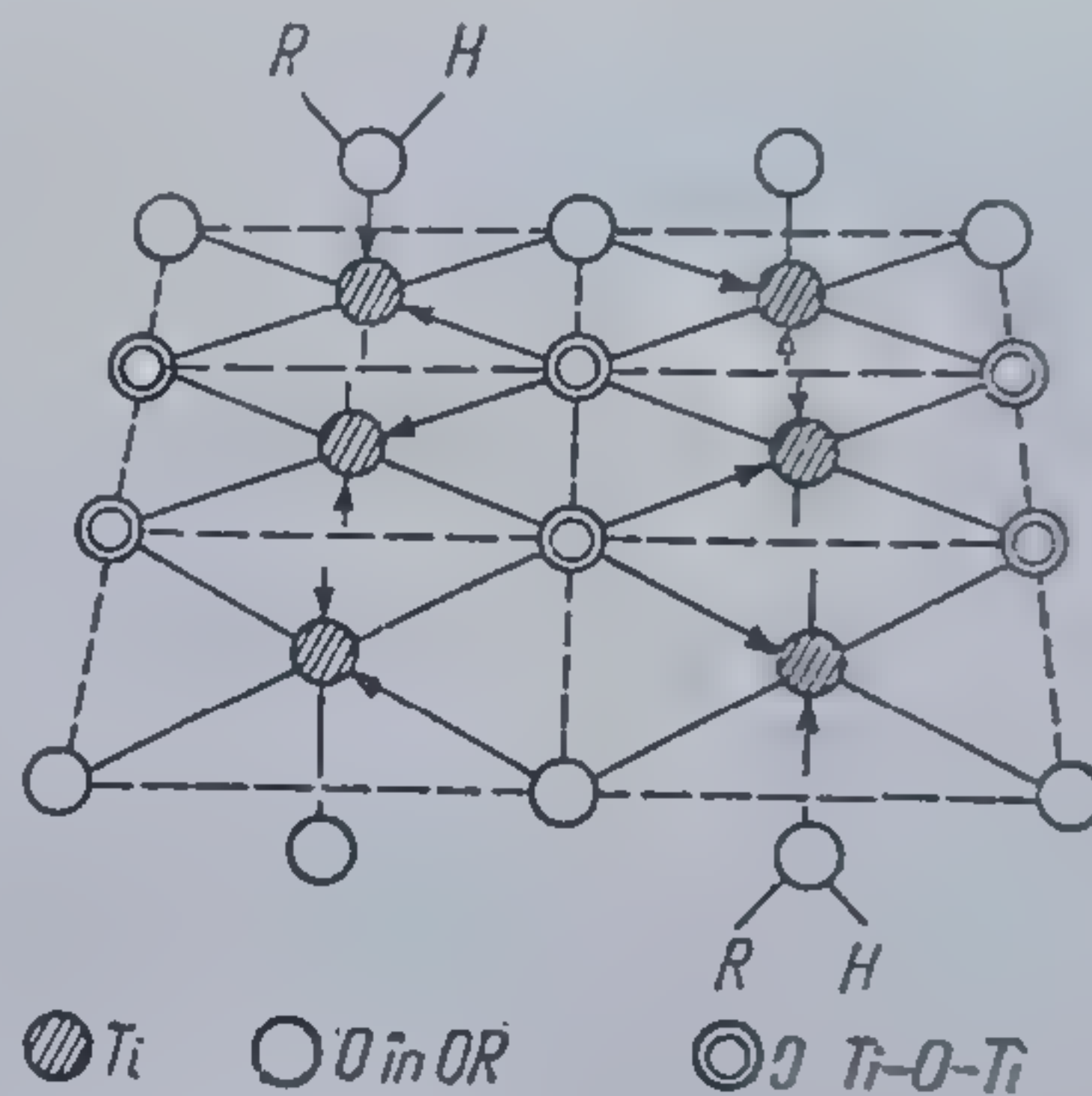


Fig. 20 Structura  $Ti_6O_6(OR)_{12}(ROH)_6$  [9]

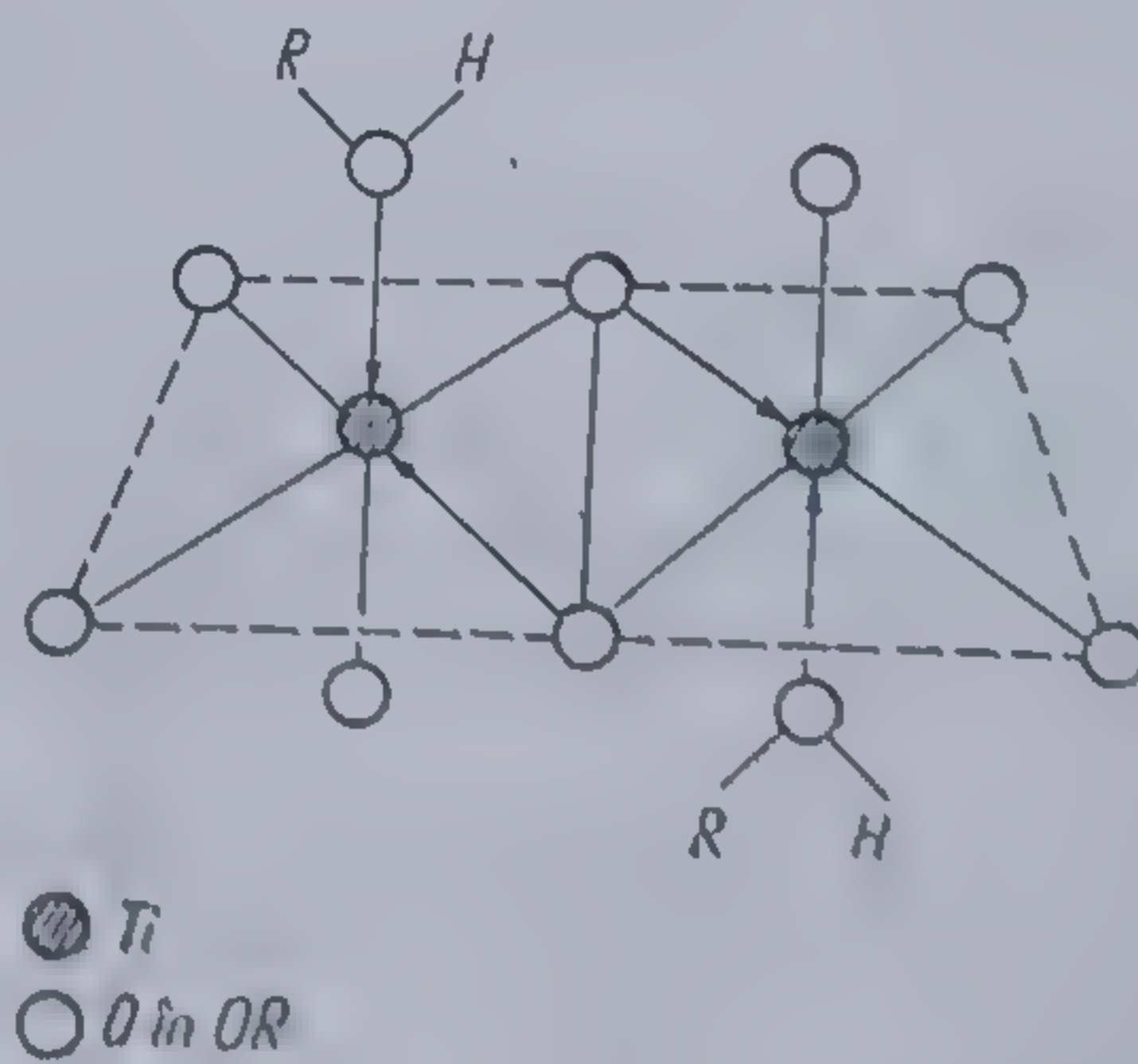


Fig. 21 Structura  $Ti_4(OR)_8 \cdot 2ROH$  [9]



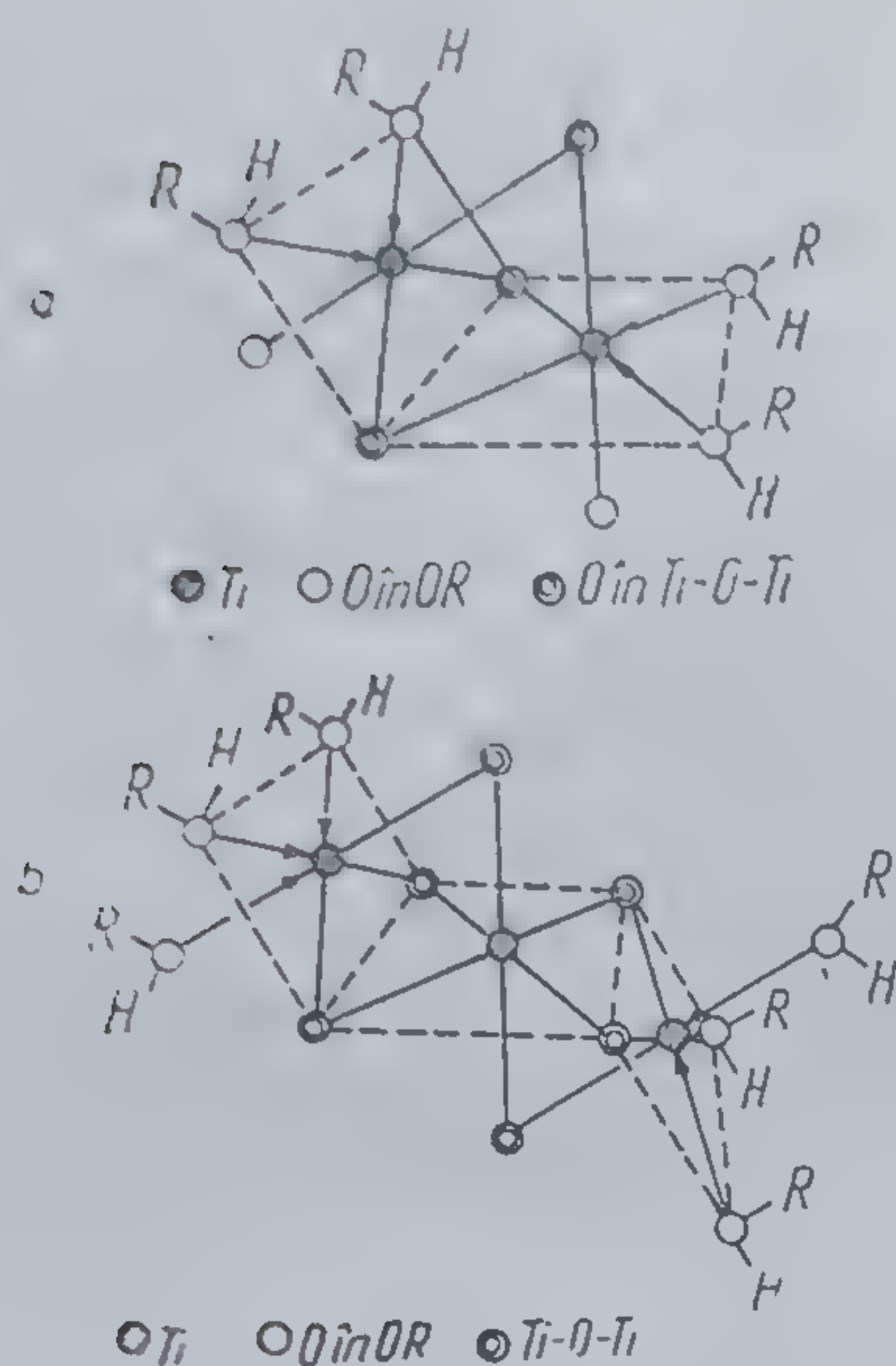
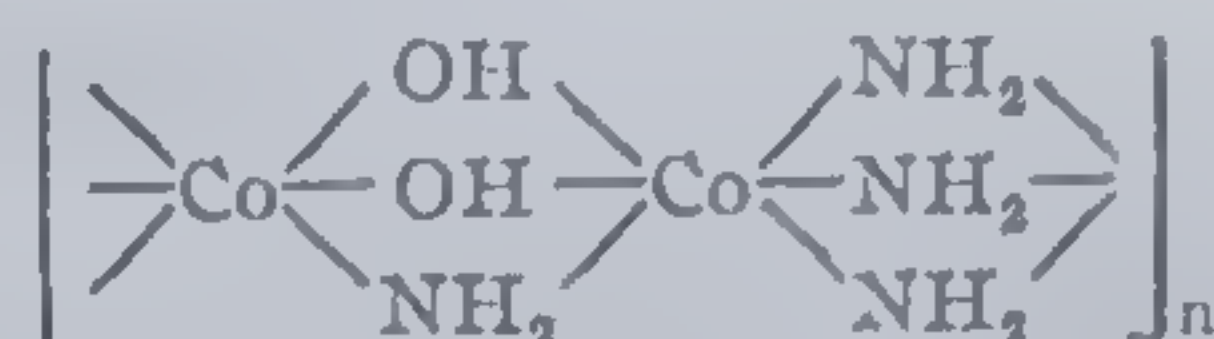
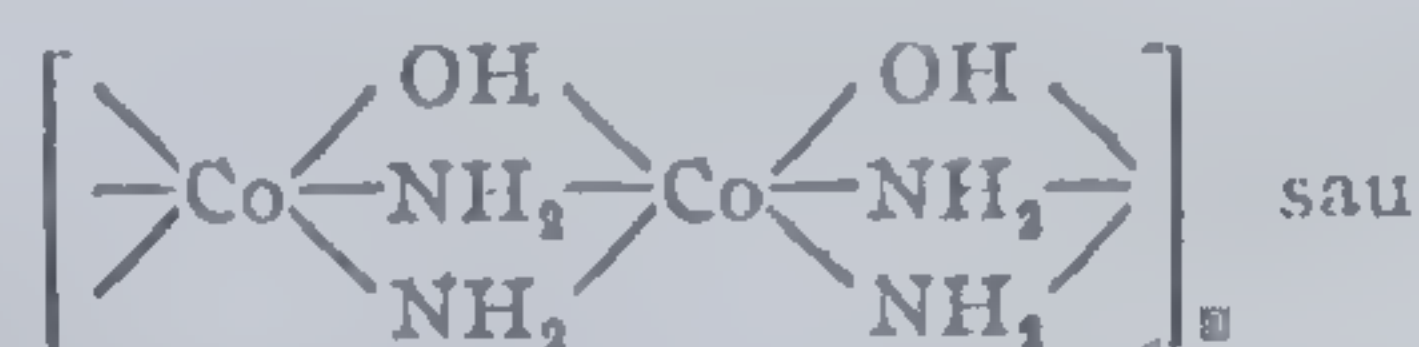
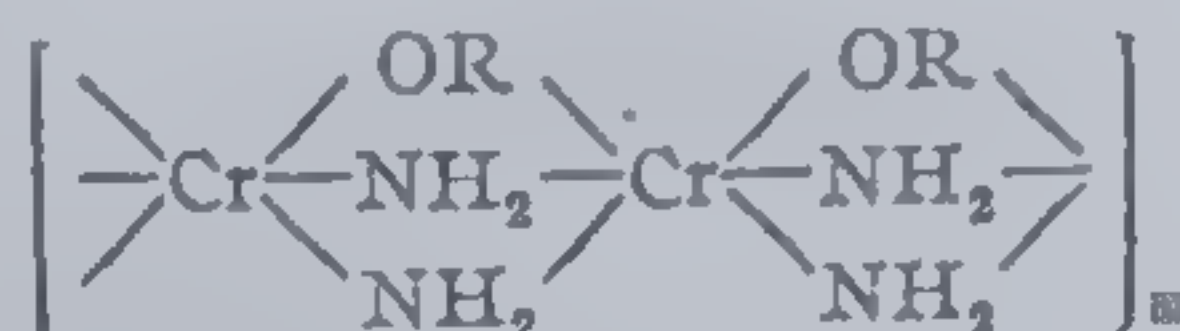


Fig. 22 a — Structura  $\text{Ti}_2(\text{O}_3(\text{OR})_2 \cdot (\text{ROH})_4)$ ; b —  $\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{ROH})_6$  [9]

Produse cu punți mixte hidroxicice și aminice s-au realizat în cazul cobaltului, spre exemplu [32]:



sau metal — alcoxiamidice [33]:



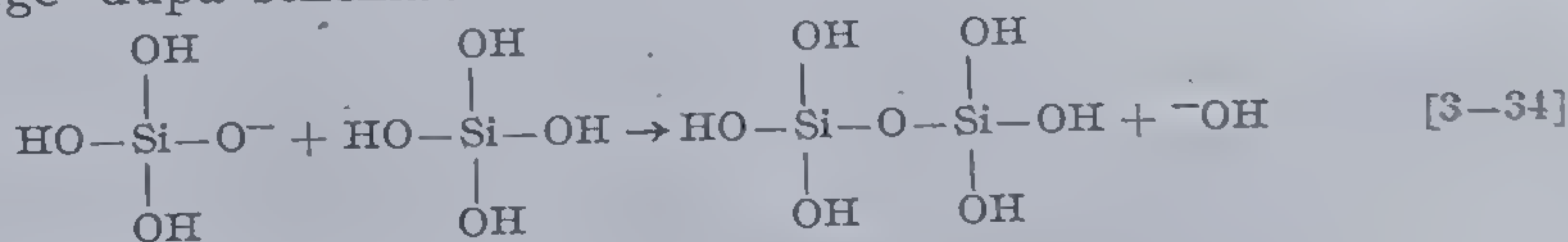
### 3.3. AGREGAREA ANIONICĂ ÎN SOLUȚIE

Agregarea anionică permite sinteza polisilicaților, poligermanaților, polistanaților, poliboraților. Vom face câteva scurte considerații privind polymerizarea acidului silicic pe această cale.

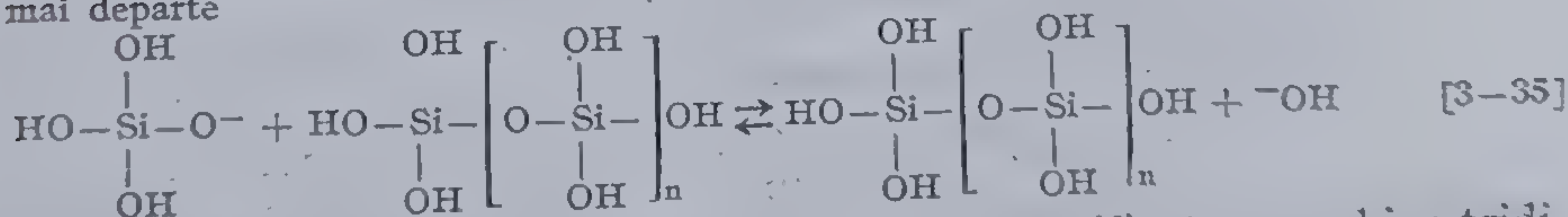
Se pleacă de obicei de la metasilicați de sodiu, care în soluție disociază:



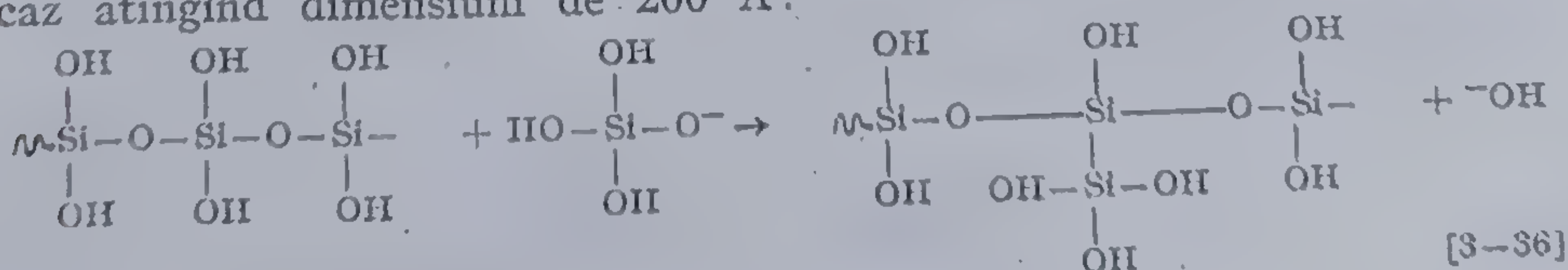
S-a găsit că raportul  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_4\text{SiO}_4$  depinde sensibil de pH. Polymerizarea decurge după schema:



sau mai departe



În timpul polymerizării pot apare și structuri ramificate sau chiar tridimensionale, marcate de formarea gelului, particulele rezultate în acest caz atingând dimensiuni de 200 Å:





## 3.4. POLIMERIZAREA

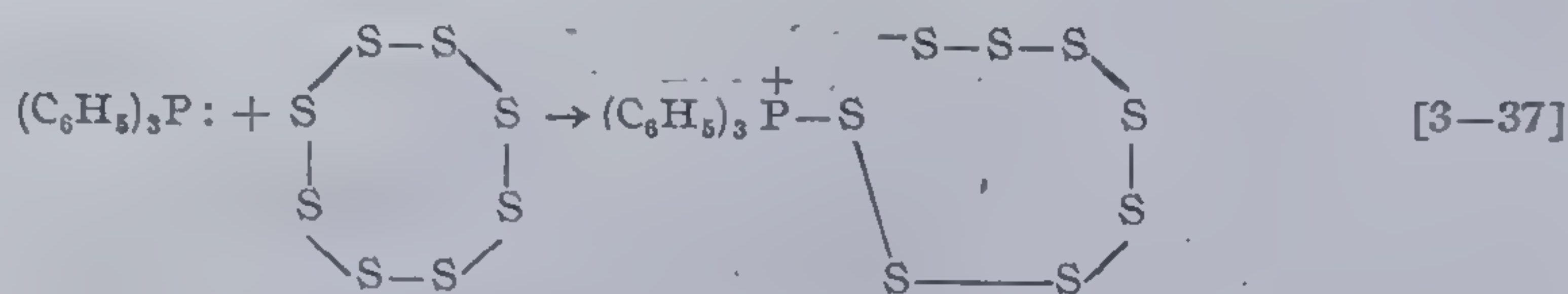
Polimerizarea stă la baza obținerii compușilor macromoleculari ai sulfului, seleniului și halogenurilor fosfonitrilice.

Se cunoaște că sulful în stare solidă se prezintă în patru forme alotropice:  $S_\lambda$ ,  $S_\mu$ ,  $S_\pi$ ,  $S_\rho$  care se păstrează și în stare lichidă.  $S_\lambda$  poate fi privit ca o structură provenind din împachetarea ciclurilor de 8 termeni, iar  $\rho$  a celor de 6 termeni.

Primele două forme există în sulful topit la temperaturi de  $160^\circ\text{C}$ , în timp ce la valori superioare acestea trece în  $S_\mu$  și  $S_\rho$ . Sulful  $\mu$  apare la temperaturi depășind  $159^\circ$  și se prezintă sub formă de lanțuri macromoleculare.

G. Gee și A. V. Tobolsky [34,35] privesc sulful lichid ca un amestec de cicluri  $S_8$  și biradicali macromoleculari  $S_x$ ; de altfel caracterul radicalic al polimerizării termice a sulfului este evidențiat și de D. M. Gardner și G. K. Fraenkel [36].

Polimerizarea catalitică a acestui element decurge prin desfacerea ciclurilor de 8 termeni și încatenarea lor în lanțuri macromoleculare. Se cunosc încercări de a polimeriza sulful ortorombic la temperatura camerei. Astfel, utilizând drept catalizatori triarilfosfinele și lucrând în benzen P. D. Barlett și colab. conduc polimerizarea  $S_8$ , atribuind un mecanism ionic acestei reacții, ce constă în atacul nucleofil al triarilfosfinei asupra ciclului monomer [37]:



Unii compuși ai sulfului se pot manifesta ca lanțuri lungi  $\text{X}-\text{S}_n-\text{X}$ , în care X poate fi un metal alcalin, hidrogen, halogen, o grupă organică sau sulfonică.

Polisulfurile se prezintă de obicei ca lanțuri scurte terminate cu metale alcaline, hidrogen sau grupări organice. Printre cele mai importante combinații ale sulfului de acest gen, se menționează cianosulfanii, obținuți prin reacția:



sau acizii poli(sulfan monosulfonici), rezultând prin tratarea sulfanului cu  $\text{SO}_3$ , la temperaturi joase, în mediu eteric [38,39]:



Ca și sulful, clorura fosfonitrilică poate polimeriza pe cale termică și catalitică, utilizând de obicei ca material de plecare trimerul său  $(\text{PNCl}_2)_3$ .

Polimerizarea termică în masă și în soluție a  $(\text{PNCl}_2)_3$  a fost studiată de un număr de cercetători încă din anul 1950, dar în lucrările lor nu s-au indicat mecanisme de reacție [40-42].

Alt grup de cercetători [43,44] reușesc să promoveze catalitic polimerizarea  $(\text{PNCl}_2)_3$  la temperaturi sub  $200^\circ$  utilizând drept catalizator o gamă largă de substanțe, atât din domeniul anorganic — zinc, platină, oxizi ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ), cât și organic — acid benzoic, eter, alcool etilic.



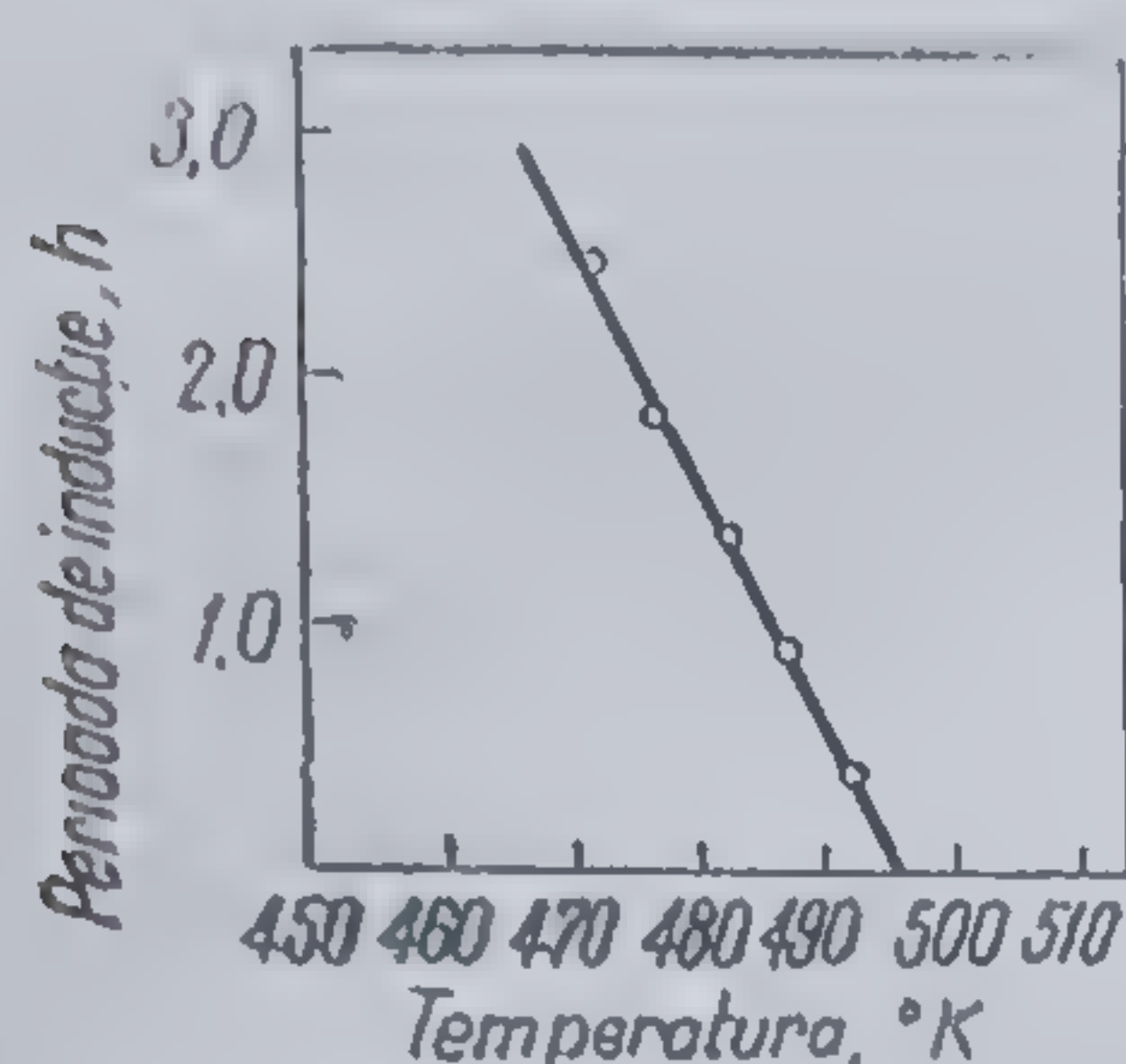


Fig. 23 Dependenta duratei perioadei de inducție, de temperatură în polimerizarea catalitică a  $(\text{PNCI}_2)_3$  [9]

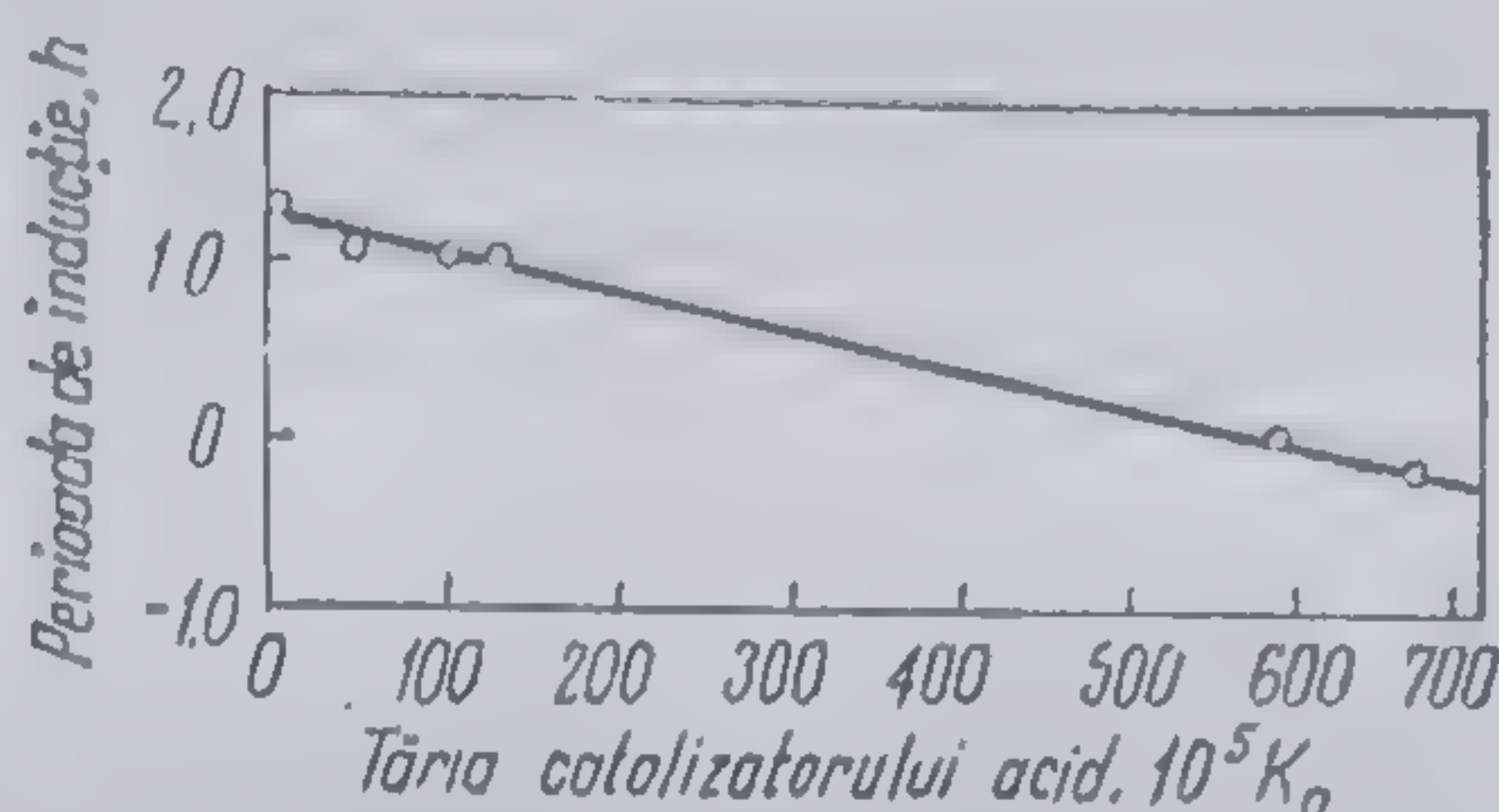
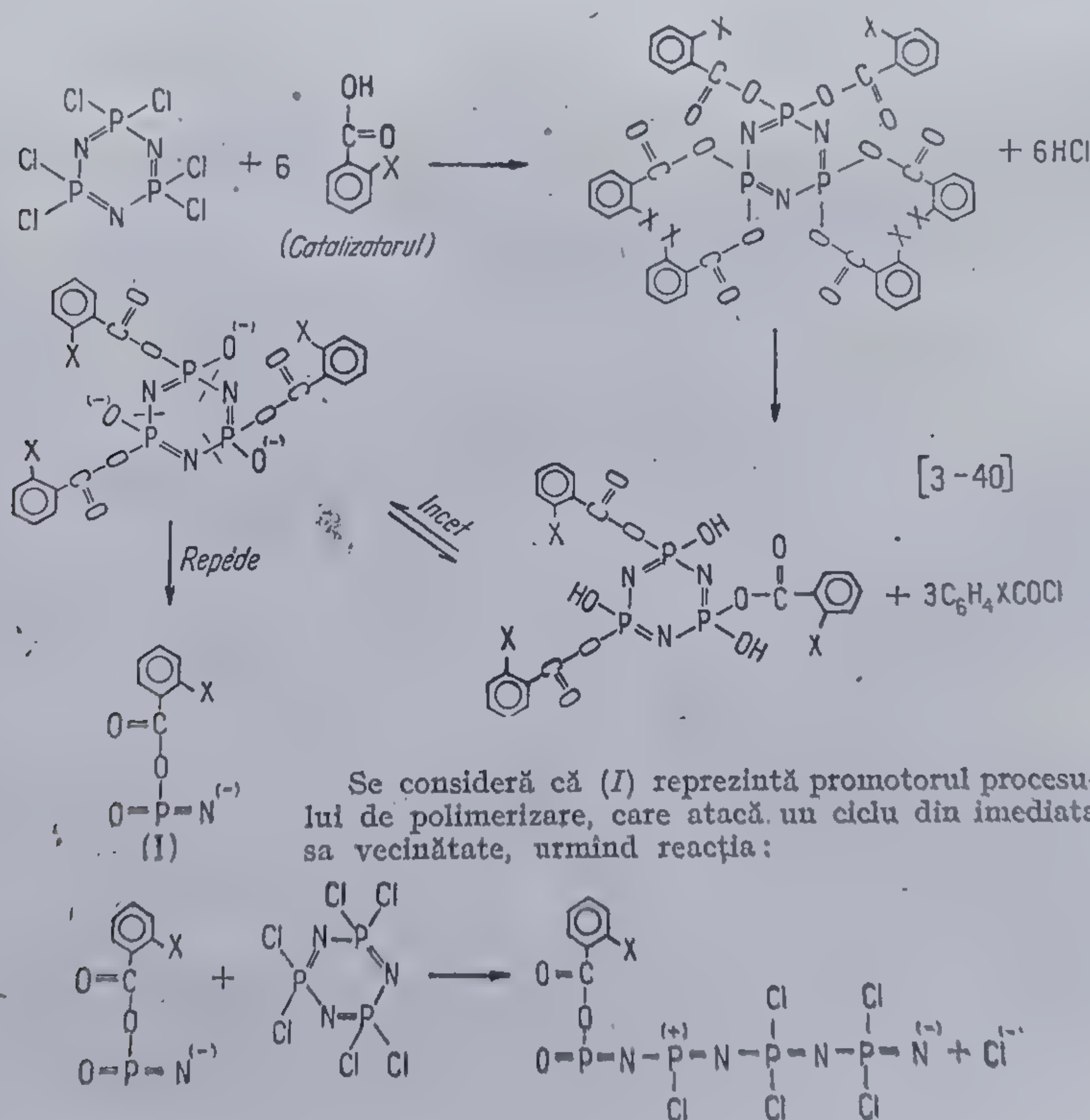


Fig. 24 Dependenta duratei perioadei de inducție, de activitatea catalizatorului în polimerizarea catalitică a  $(\text{PNCI}_2)_3$  [9]

S-a constatat, că în aceste condiții apare o perioadă de inducție, a cărei durată depinde de temperatură, așa cum rezultă din figura 23 și de activitatea catalizatorului (fig. 24).

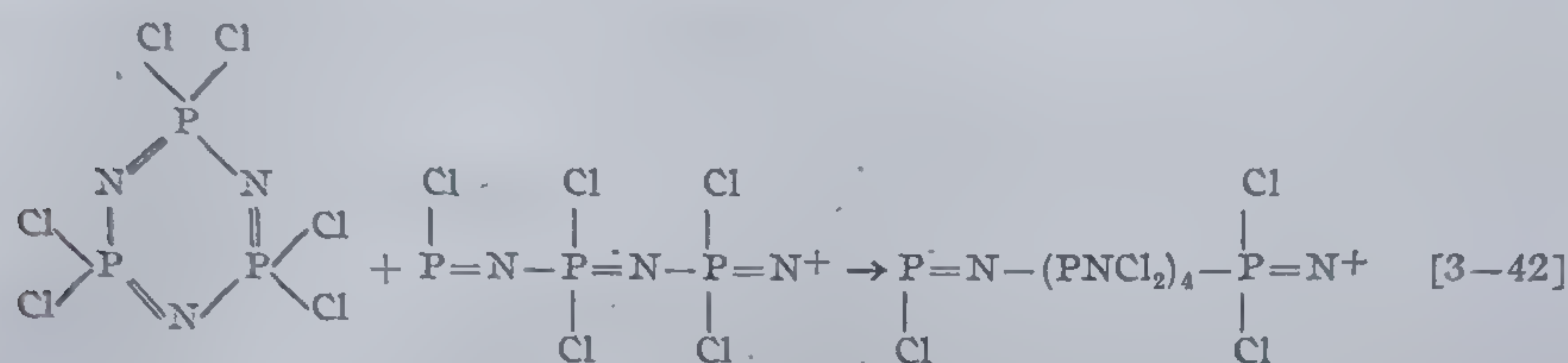
Pentru a explica această comportare s-a propus următorul mecanism de inițiere a acestei reacții de polimerizare [9]:



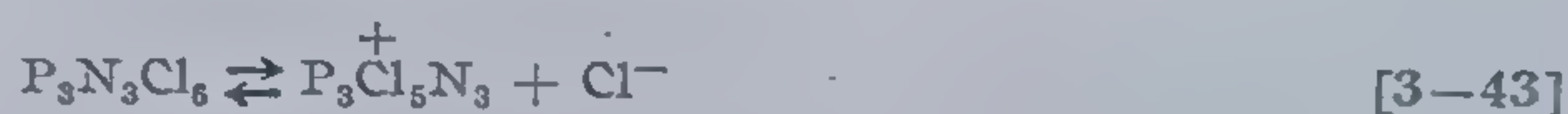


Rezultă un intermediar cu încărcare negativă la azotul terminal și una pozitivă la atomul de fosfor. Adăugarea fiecărui ciclu nou de  $(\text{PNCI}_2)_3$  va fi însoțită de deschiderea acestuia și pozitivarea atomului de fosfor. În consecință polimerul final, va conține la distanțe determinate atomi pozitivi de fosfor care ar putea constitui centre de ramificare.

Un alt mecanism propus pentru polimerizarea termică preconizează ca particule intermediare active cationice provenind din reacția [44]:



Atacul unității cationice  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5^+$  asupra trimerului ciclic, cauzează transferul unui ion de clor, urmat de deschiderea ciclului și adăugarea sa la lanț. Este puțin probabil ca mecanismul termic să difere de cel catalitic; ulterior s-a propus un mecanism anionic pentru ambele tipuri [45]:



$\text{Cl}^-$  fiind considerat ca inițiator.



# 4

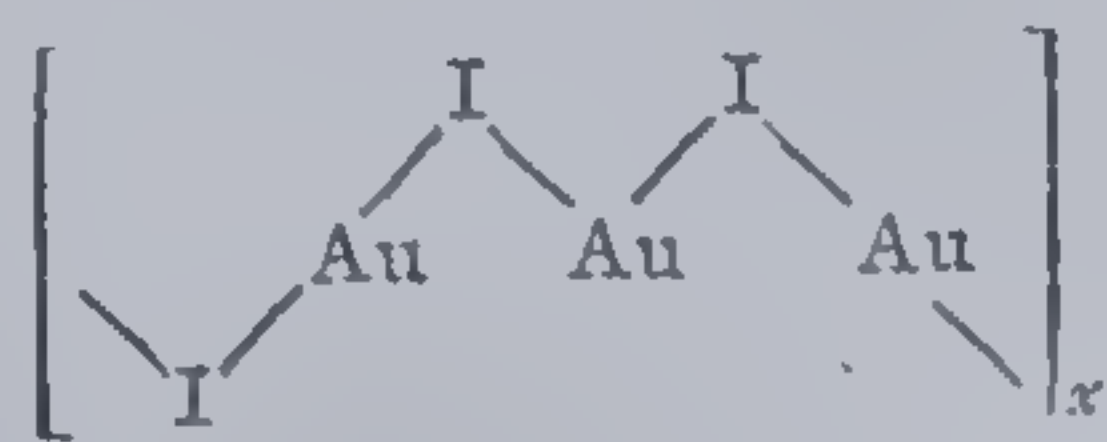
## TIPURI DE POLIMERI ANORGANICI

### 4.1. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA I

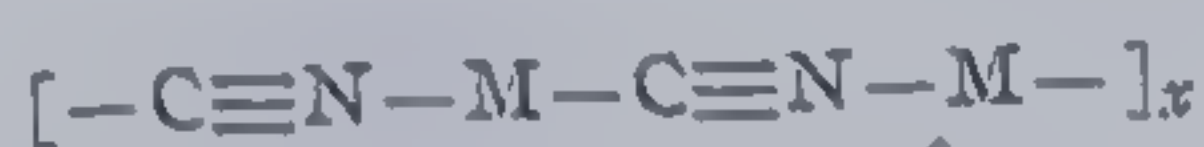
În grupa I a sistemului periodic nu se găsesc elemente capabile să genereze homocatene. Majoritatea dintre ele — litiul, sodiul, potasiul, cuprul și argintul se încatenează sub formă de polimeri de coordinație.

Metalele din această grupă se caracterizează prin număr de coordinație 2, deci vor folosi forma de înlanțuire cea mai simplă, liniară, geometria catenelor fiind caracterizată de dispunerea de o parte și alta a centrului de coordinație (elementul metalic) sub un unghi de  $180^\circ$  a două grupe electronodonoare (liganzi) fixate prin legături rezultând prin hibridizare  $sp$ .

Astfel iodura de aur constă din lanțuri în zig-zag caracterizate prin distanțe interatomice de 2,60 Å și unghiuri de valență de  $180^\circ$  putând fi reprezentate sub forma [46]:



O geometrie diferită caracterizează catenele cianurii de argint și aur [47—49]; de această dată la alcătuirea lor participă trei elemente diferite. În acest caz ionul, cian servind ca punte de legătură prezintă perechi electronice capabile de coordinare numai la una din extremități dirijând dezvoltarea lanțului în sens liniar, iar din cauza rigidității triplelor legături ( $C \equiv N$ ) atât la cianura de argint cât și la cea de aur legăturile se dispun sub unghiuri de  $180^\circ$  fragmentele cuprinse între două centre de coordinație metal-metal fiind puțin mobile. Ele iau forma:

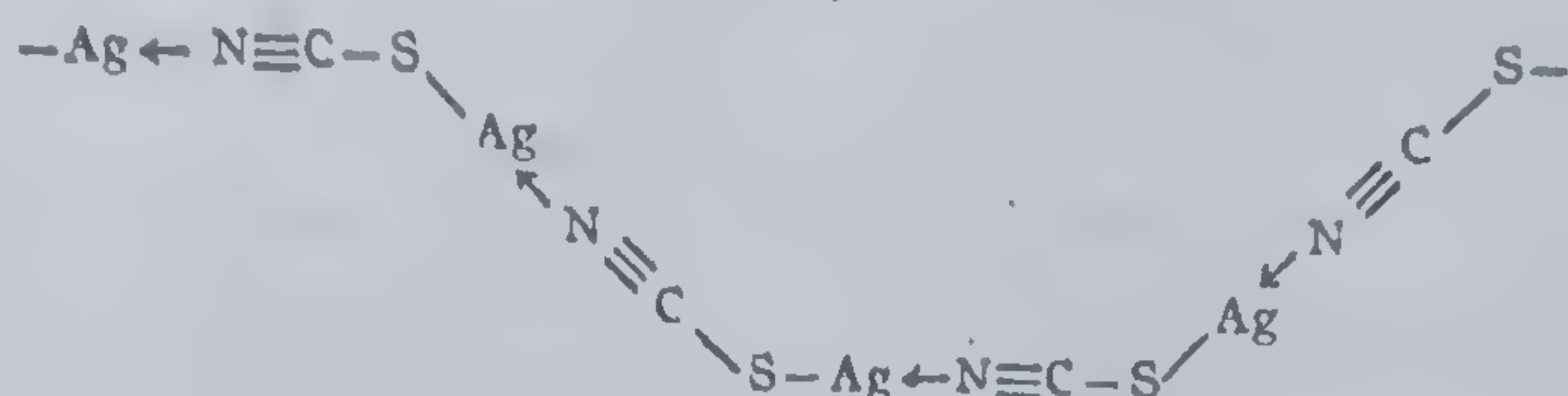


Valori de 5,26 și 5,09 Å ale distanțelor dintre atomi stabilite pentru cianura de argint, respectiv cea de aur permit atribuirea caracterului covalent legăturilor interatomice. Distanțele metal-carbon și metal-azot nu sînt riguros cunoscute din cauza dificultăților legate de determinarea poziției atomilor ușori, aflați în imediata vecinătate a celor grei.

Introducerea încă a unui tip de atom în această catenă modifică din nou forma sa la cea de zig-zag. Astfel deși sulfocianura de argint prezintă o

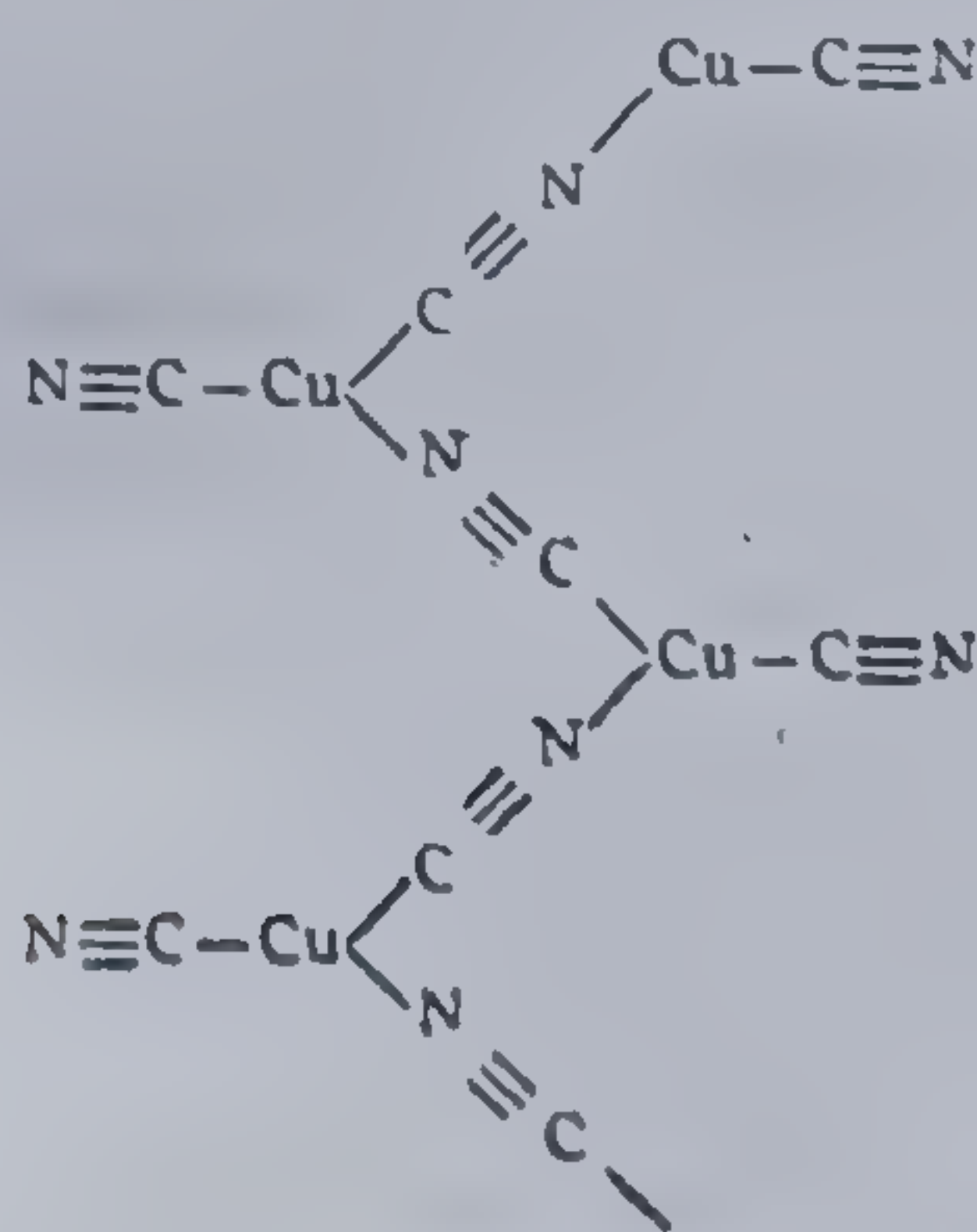


înlănțuire liniară de atomi, stereochimia anionului este de așa natură încât perechile electronice capabile de coordonare, formează legături dispuse sub unghiuri inferioare celui de  $180^\circ$  și anume doar de  $103,79^\circ$  [50]:



Această structură este determinată de distribuția electronică din ionul sulfocian  $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$  și  $\text{S}=\text{C}=\text{N}-$  sau hibridului de rezonanță în care electronii neîmperechiați formează un unghi cu axa SCN. Distanțele interatomice corespund legăturii covalente. Azotura de cupru prezintă din același motiv o catenă în formă de zig-zag. Ionul corespuzător are de asemenea o configurație în care perechile electronice sînt îndreptate în așa fel încît să formeze un unghi cu axa NNN.

Dacă în cazurile descrise metalele amintite manifestă număr de coordinație 2, asigurînd formarea catenelor liniare, se cunosc totuși ocazii cînd unele elemente din această grupă prezintă valori superioare ale acestei caracteristici. Astfel în  $\text{KCu}(\text{CN})_2$ , cuprul este tricoordinat deși combinațiile corespunzătoare ale aurului conțin anioni monomeri capabili să dispună monomerul în lanțuri liniare, în cazul compusului menționat al cuprului, anionul corespunzător se prezintă sub formă de catene macromoleculare în spirală în care metalul monovalent intervine cu cifra de coordinație 3. Un asemenea lanț se caracterizează prin legături directe între doi atomi de cupru și prin existența la fiecare atom de metal a unei grupe cian. Structura  $\text{KCu}(\text{CN})_2$  poate fi reprezentată prin [51]:



C. Brink și colab. au arătat [52—54] că pot exista și lanțuri conținând atomi de cupru sau argint monovalent în care metalul apare tetraedric legat prin punți de halogen. Aceste structuri aparțin combinațiilor de forma  $M'_2MX_3$  în care  $M' = K^+, NH_4^+$ ;  $M = Cu, Ag$  iar  $X = Cl, Br, I$ .



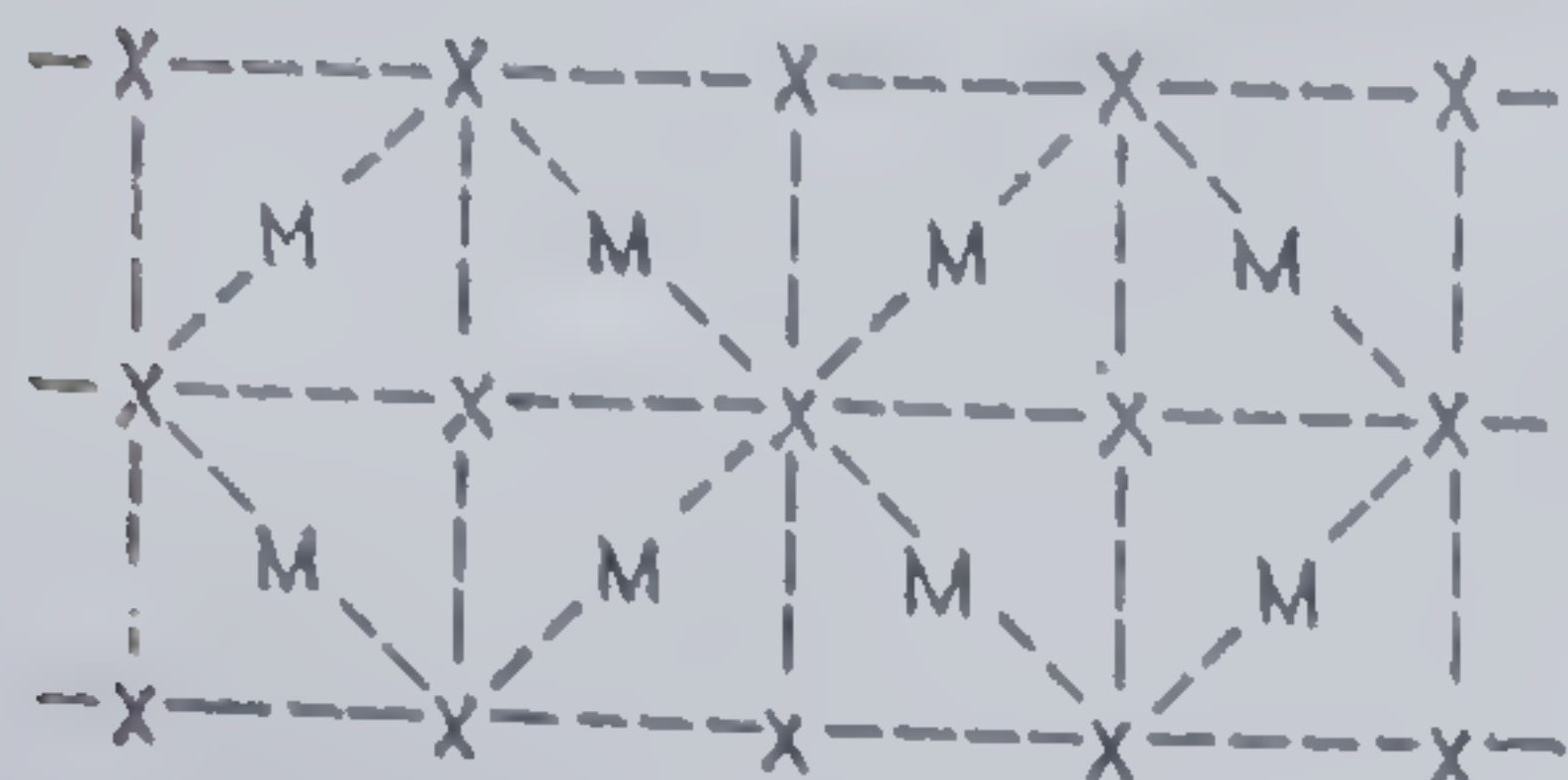


Fig. 25 Structuri macromoleculare, alcătuite prin coordinație tetraedrică pentru combinații de tip  $M_2X_3^{2-}$  în care:  $M = Cu, Ag$ ;  $X = Cl, I$  [56]

În anioni macromoleculari de tip  $M_2X_3^{2-}$ , în care  $M = Cu, Ag$ , iar  $X = Cl, I$  mai apare posibilitatea reunerii tetraedrelor ca în figura 25 [55].

#### 4.2. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA II

Se cunosc pînă în prezent combinații macromoleculare de beriliu, magneziu, bariu și există unele indicații privind existența combinațiilor complexe ale cadmiului, zincului, beriliului.

Beriliul formează compuși macromoleculari de tip oxidic —  $BeO$ , caracterizați prin puncte de topire foarte ridicate ( $2528^\circ C$ ), sau  $BeO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  reprezentînd piatra prețioasă denumită smarald ce se poate obține actualmente și pe cale artificială [57], de asemenea din săruri de natura azoturii, carburii, sulfurii de beriliu.

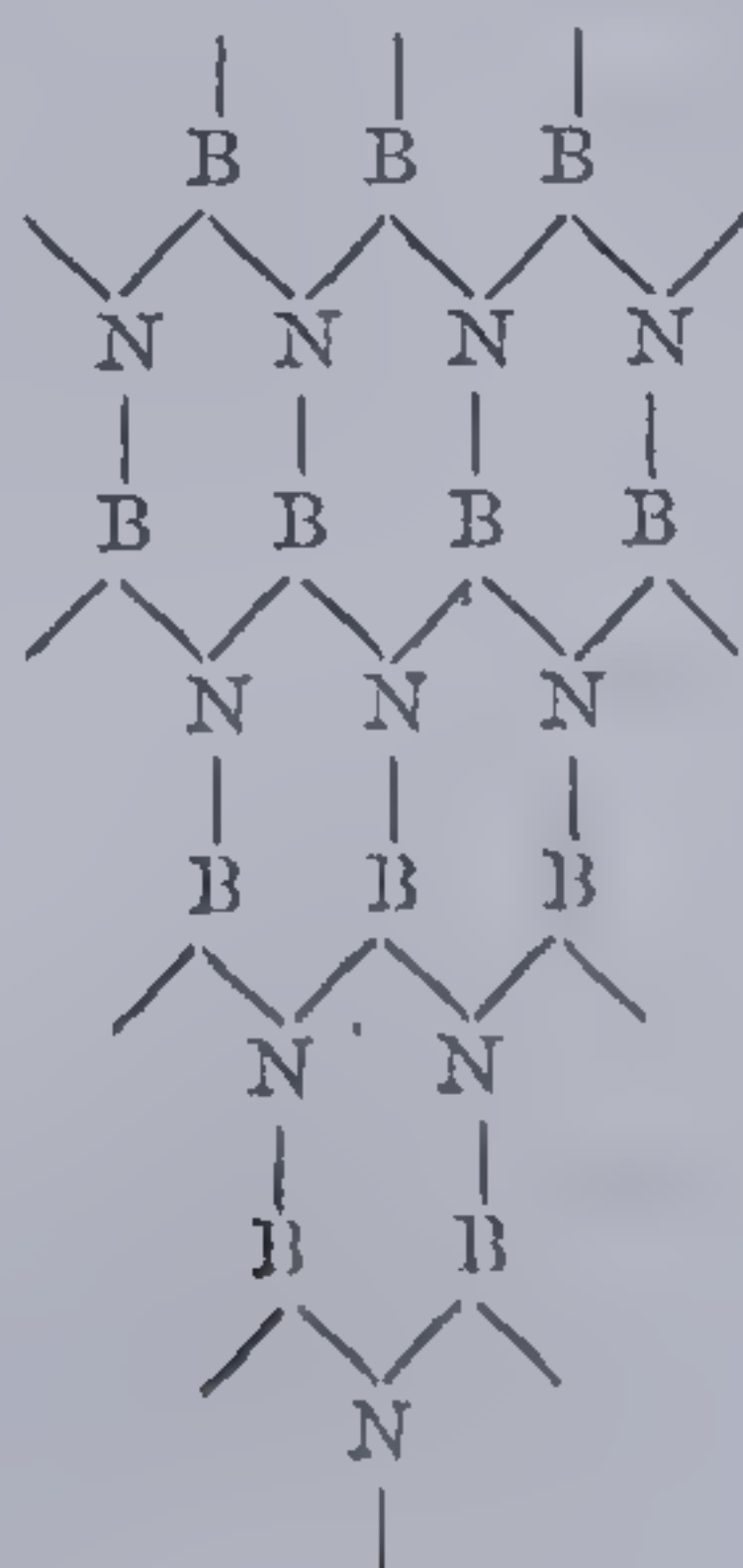
Oxizii de cadmiu și magneziu prezintă o structură filiformă [58], iar pentru cristale de tipul  $K_4CdCl_6$  s-au propus structuri constînd din lanțuri infinite de anioni  $(Cl_3CdCl_3K)_n^{3n}$ .

Calciul, stronțitul, magneziul, bariul, cadmiul, zincul pot forma polimeri complecși cu diferite tetracetone de tip element-organic.

Din această grupă fac parte și combinațiile polimere ale mercurului de natura oxidului, clorurii bazice, iodurii de mercur.

#### 4.3. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA III

Singurul polimer homocatenar al grupei este borul elementar. Se prezintă sub formă de rețea cristalină, dezvoltată pe cele trei direcții ale spațiului. Una dintre formele sale are punctul de topire  $2300^\circ C$  și duritate apropiată diamantului. Nitrura de bor se topește în jur de  $3000^\circ C$  sub presiune și asemănător grafitului are o structură hexagonală [59]:

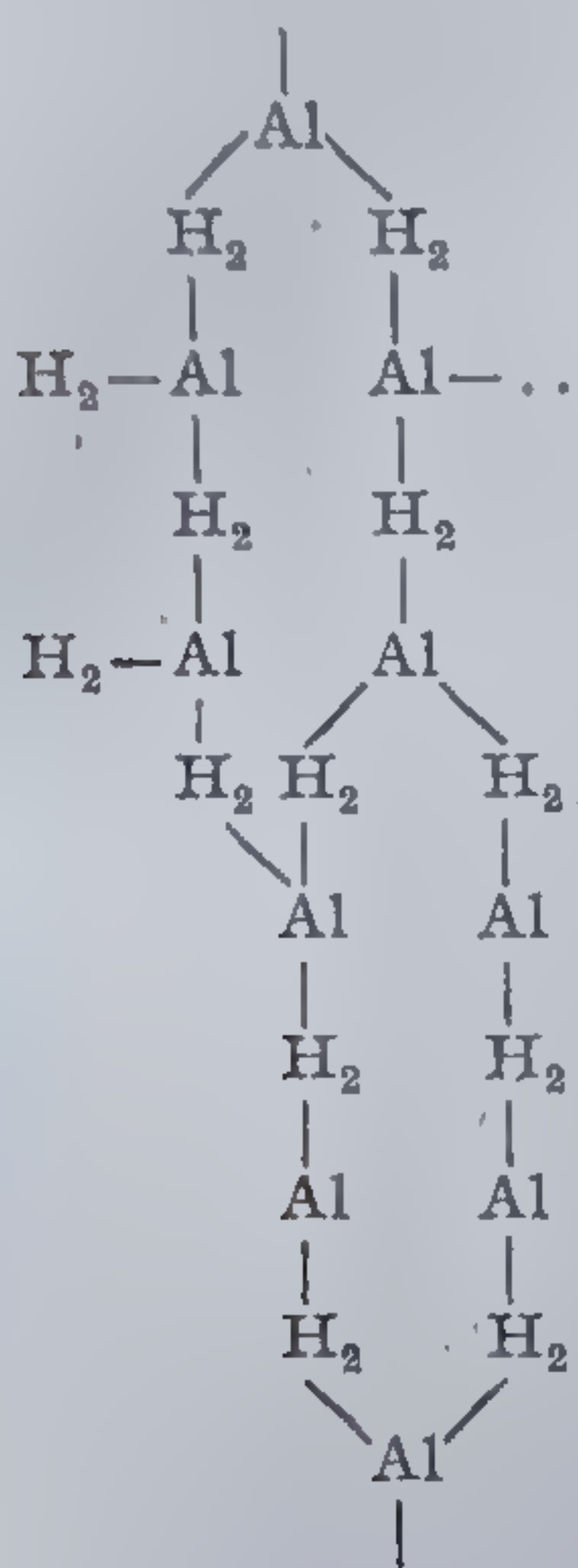




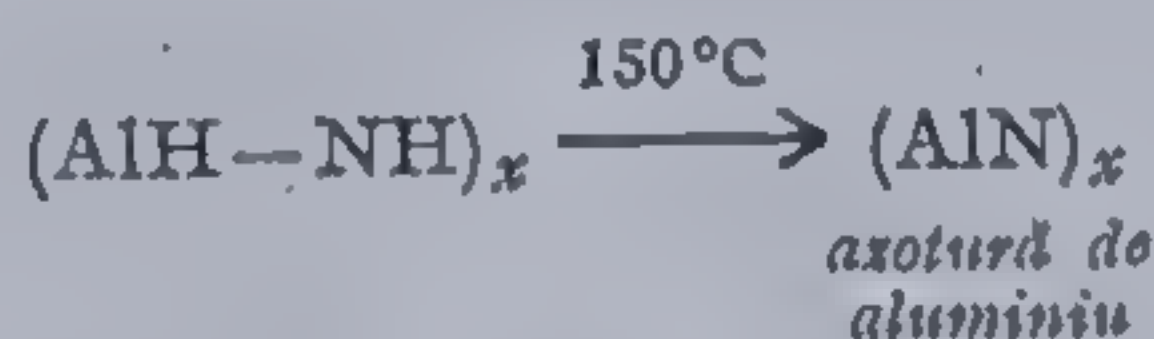
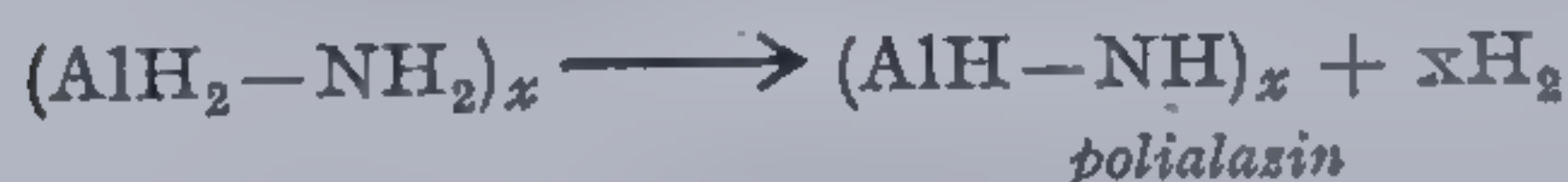
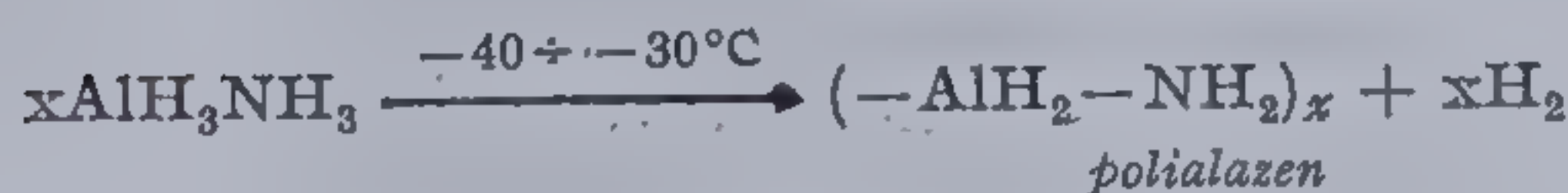
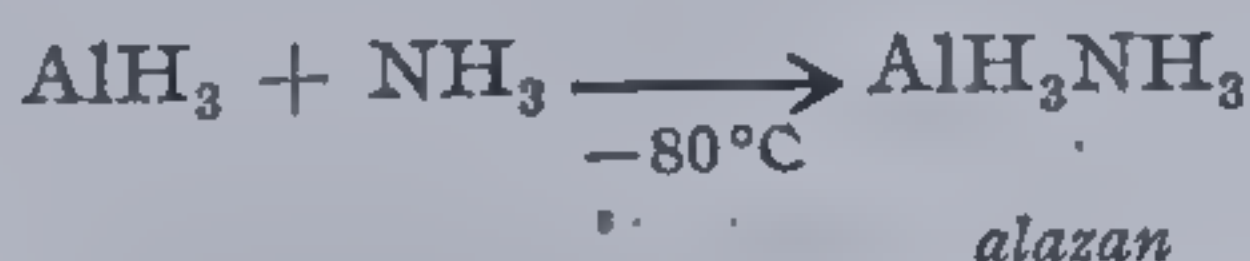
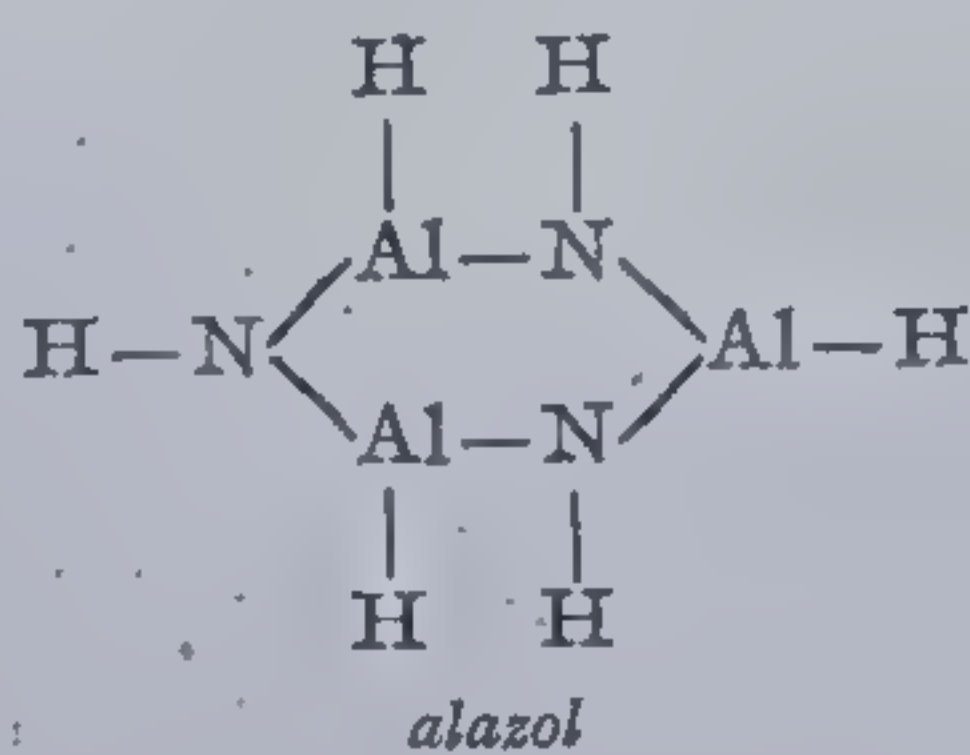
Prin încălzire la  $1800^{\circ}\text{C}$  sub presiuni de 85000 at trece în formă cubică, transformându-se în „borazan”, depășind duritatea diamantului. Anhidrida borică  $\text{B}_2\text{O}_3$  este un polimer sticlos cu structură tetraedrică cu distanța dintre atomi de  $0,45 \text{ \AA}$ , în care un atom de bor iese din planul triunghiului format de atomii de oxigen, în timp ce anhidrida borică cristalizată constă dintr-o rețea tridimensională, alcătuită din tetraedri neregulați.

Combinațiile macromoleculare ale aluminiului sînt hidrurile, oxizii și carburile.

Hidrura polimerizată de aluminiu a fost obținută inițial prin descărcări luminoase asupra unui amestec gazos de trimetil aluminiu și hidrogen [60], iar ulterior prin reacțiile hidrurii de litu cu clorura de aluminiu [61]. Structural poate fi reprezentată prin formula:



Prin reacție cu amoniacul dă alazolul, compus analog borazolului [62], sau la temperaturi coborîte compuși macromoleculari liniari [63].



[4-1]

Acești polimeri prin pierderea completă a hidrogenului se transformă în azotură de aluminiu  $(\text{AlN})_x$ .

Combinațiile polimerizate ale aluminiului cu oxigenul sînt foarte răspîndite în natură. Astfel minereuri ca diasporul  $(\text{HAlO}_2)_x$ , hidrargilita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma$  — baierita  $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  și  $\gamma$  — bemita  $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .



Toate aceste minerale prin calcinare pierd apa și se transformă într-un produs de tip  $\alpha$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabil, denumit corund.

Corundul este un polimer spațial, cu ioni dispuși hexagonal, caracterizat prin stabilitate ridicată, larg folosit în lucrările de abraziune. El poate fi utilizat la obținerea pietrelor prețioase pe cale artificială. Astfel amestecul de la prepararea corundului, tratat cu oxid de crom permite obținerea rubinelor artificiale, iar împreună cu oxizii de titan și fier rezultă safir artificial [64].

Ca și aluminiul, galiul formează hidruri polimerizate  $(\text{GaH}_2)_x$  [65]. Sărurile sale cu acidul fosforic, arsenic și stibic sînt minerale avînd o structură asemănătoare cuarțului sau cristobalitei.

Indiul formează analog celorlalte elemente ale grupei hidruri, iar lantanidele dau o serie de polimeri spațiali cuprinzînd oxizii, sulfurile, azoturile, carburile și borurile corespunzătoare.

#### 4.4. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA IV

Din această grupă carbonul, siliciul, germaniul și staniul formează compuși macromoleculari homocatenari, dintre care carbonul se prezintă într-o varietate de forme — liniare, stratificate, tridimensionale.

Utilizînd presiuni mari și temperaturi înalte se formează diamantul; dacă separarea carbonului se face în condiții moderate (la presiuni joase) rezultă grafitul, în sfîrșit în condiții și mai blînde produsul final este carbinul.

Diamantul este un exemplu clasic de polimer tridimensional în care fiecare atom de carbon este legat cu alți patru dispuși la distanțe de 1,54 Å, apropiate ca mărime de cele dintre atomii de carbon aparținînd hidrocarburilor alifactice. Structura sa spațială este prezentată în figura 14.

În grafit atomii de carbon alcătuiesc o rețea de inele hexagonale și se află la o distanță de 1,42 Å unul față de altul, valoare apropiată de cea caracteristică distanțelor dintre atomii de carbon din benzen [66,67]. El este un polimer stratificat, planele fiind dispuse la distanță de 3,38 Å unul față de altul (fig. 12). Spre deosebire de diamant, grafitul conduce bine electricitatea, datorită existenței electronilor slab legați. Grafitul artificial se obține prin arderea cocsului cu gudron sau un alt liant la temperaturi de 2300—2800 °C [68,69].

O nouă modificare a carbonului, cu caracter liniar, obținută prin oxidarea acetilurii de cupru cu ferocianură de potasiu este carbinul avînd structura [70]:



Este o pulbere de culoare neagră, prezintă sensibilitate fotoelectrică și dă semnal puternic R.P.E. Prin încălzire la 2300 °C se transformă în grafit.

Cărbunele amorf, obținut prin arderea cărbunelui natural, sau a altor combinații organice, spre deosebire de grafit, nu conduce electricitatea,



deoarece conține multe lanțuri neregulate, prezentînd atomi de carbon cu valențe libere. Prin încălzire se poate grafitiza [71—73].

Oxidarea grafitului cu acid azotic și sulfuric în prezența cloraților, conduce la acidul grafitic [74,75], iar oxidarea în anumite condiții a unor combinații aromatice ca fenolul sau benzenul produce același acid a cărui structură este redată în figura 26 [76].

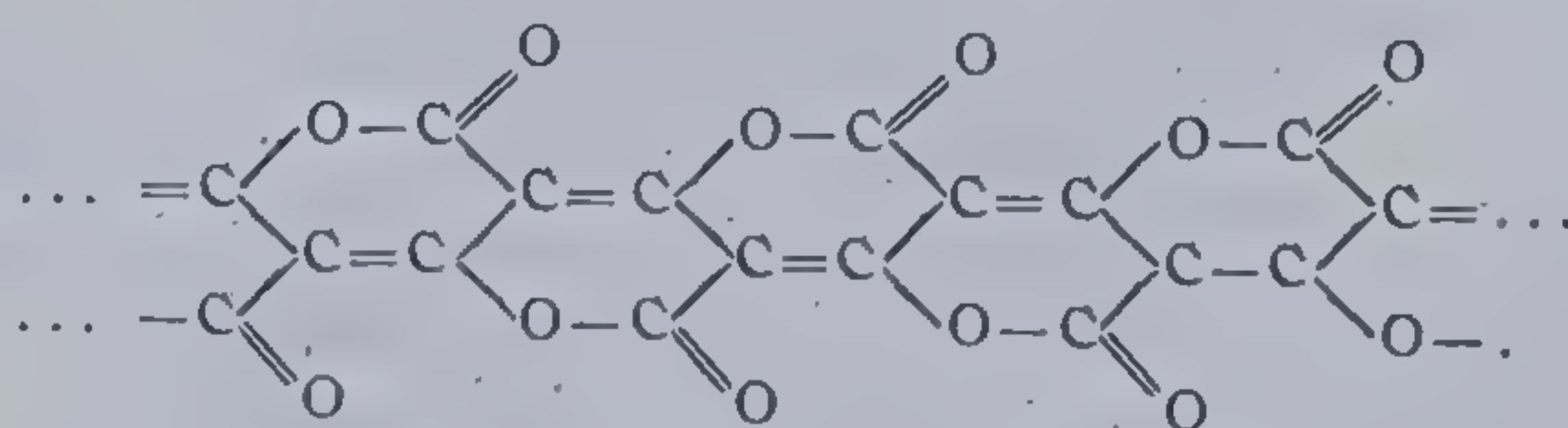
Polisilanii avînd compoziția  $[-SiH_2-]_x$  se obțin prin acțiunea acidului acetic asupra monosiliciurii de calciu [77], sau sub forma  $[-Si-H-]_x$  prin acțiunea magneziului asupra  $SiHBr_3$  [77,78]. În acest polimer atomii de siliciu formează o rețea hexagonală între care sînt distribuiți atomii de calciu, tot în straturi hexagonale [79].

Prin acțiunea acizilor concentrați asupra siliciurii de calciu, se formează siliconul (a cărui compoziție corespunde formulei  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ), care sub influența luminii se transformă în leucon.

*Germaniura de calciu* conduce sub acțiunea acizilor la hidruri de germaniu polimerizate  $(-\text{GeH}_2-)_x$  [80].

Toate elementele grupei IV sînt desigur apte să formeze polimeri heterocatenari; vom exemplifica cîteva cazuri.

Dintre compușii carbonului cu oxigenul se cunoaște polimerul suboxidului de carbon, denumit și cărbune roșu, căruia i se atribuie structura [81,82]:



Acest compus pînă la 1200°C degajă treptat oxid de carbon transformîndu-se în carbon elementar microcristalin [81]. Carburile diferitelor elemente sînt de asemenea combinații cu caracter macromolecular.

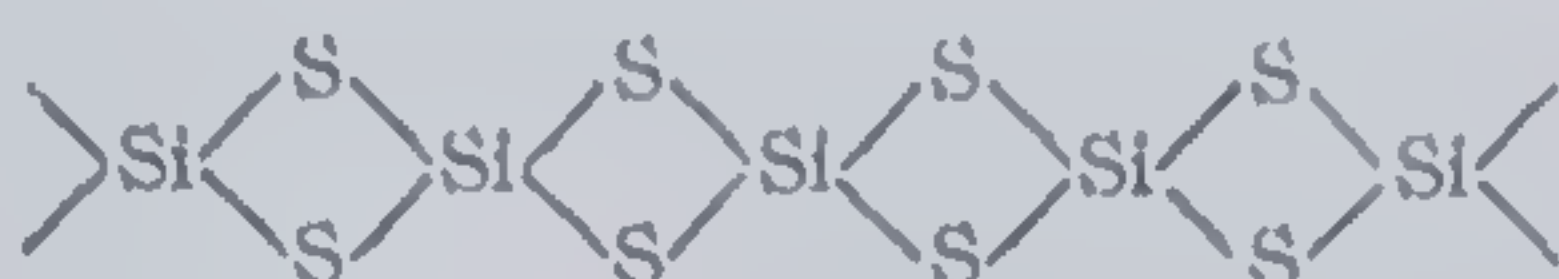
Diferitele combinații cu siliciu reprezintă cea mai numeroasă clasă de compuși din cadrul polimerilor anorganici. Ea se caracterizează printr-un număr mare de reprezentanți cu o diversitate de structuri, precum și prin existența unor polimeri naturali printre care cei mai importanți sînt siliciatii.

Vom reține cîteva exemple de polimeri sintetici ai siliciului. Se cunosc *sulfura, seleniura, telurura, azotura, carbura* și *oxidul de siliciu* precum și combinațiile sale cu oxizii altor elemente.

*Sulfura de siliciu* este un polimer foarte stabil ce se poate obține din tetraclorură de siliciu și hidrogen sulfurat, prin topirea siliciului elementar



cu sulf sau din sulfură de aluminiu și cuarț [83]. Este un material fibros, asemănător asbestului, prezentând structura [84]:



Se cunosc și combinații analoge ale siliciului cu seleniul și telurul:  $(\text{SiSe})_x$  și  $(\text{SiTe}_2)_x$ .

*Azoturile de siliciu* au compoziții variabile în funcție de metoda de preparare:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_3$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2$ . Primul produs se obține prin încălzirea siliciului în atmosferă de azot până la  $1300^\circ\text{C}$ . Este stabil la acțiunea acizilor și se volatilizează peste  $1900^\circ\text{C}$ . [85].

*Carbura de siliciu*, cunoscută sub denumirea de *carborund*, are punctul de topire  $2000^\circ\text{C}$ , prezintă o structură asemănătoare diamantului. Ea cristalizează în așa fel încât fiecare atom de carbon este înconjurat de 4 atomi de siliciu și invers fiecare atom de siliciu de 4 atomi de carbon [86]. Se obține în cuptoare electrice prin încălzirea unui nisip de cuarț cu cocs, în prezența unor adausuri de rumeguș de lemn și sare de bucătărie până la  $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$ . Reacția are loc după ecuația:



Din punct de vedere chimic carborundul este foarte stabil, se descompune sub acțiunea bazelor și acizilor numai la temperaturi înalte.

*Bioxidul de siliciu* (silicea sau cuarțul) este un polimer tridimensional cu configurație tetraedrică, distanța dintre atomii de siliciu fiind cuprinsă între  $1,59\text{--}1,63 \text{ \AA}$ . Aceiași structură apare și în cuarțul topit. Se cunosc până în prezent 7 modificatii ale bioxidului de siliciu. Se consideră că bioxidul de siliciu are o structură macromoleculară  $(\text{SiO}_2)_x$  în care legăturile  $\text{Si—O—Si}$  sînt jumătate ionice și jumătate covalente.

*Acidul polisilicic* este un oxid de siliciu mai mult sau mai puțin hidratat. Se poate prezenta sub formă de geluri tridimensionale cu număr variabil de grupe hidroxilice, capabile să lege molecule de apă formînd legături de hidrogen.

*Silicații* prezintă grupe de compuși în care catenele polimerizate sînt alcătuite din atomi de siliciu și oxigen, legați prin valențe principale, de natură electrostatică — imprimată de existența sarcinii negative a atomilor de oxigen și a cationilor dispuși între catene. Ceea ce deosebește însă silicații de cristalele ionice este în primul rînd faptul că anionul care intră în compoziția lor este macromolecular, capabil să formeze polimeri. În stare pură acest tip structural este caracteristic silicaților formați din lanțuri piroxenice și amfibolice.

*Lanțul piroxenic* este liniar, încadrat cu atomi de oxigen, caracteristic piroxenului  $(\text{SiO}_3)_2\text{NaAl}$  sau diopsidului  $\text{Ca}_n\text{Mg}_n(\text{SiO}_3)_{2n}$  și polisiloxanilor. Structura spațială a lanțului piroxenic este redată în figura 27.



*Lanțul amfibolic* se compune de fapt din două lanțuri piroxenice unite transversal sub formă de benzi:

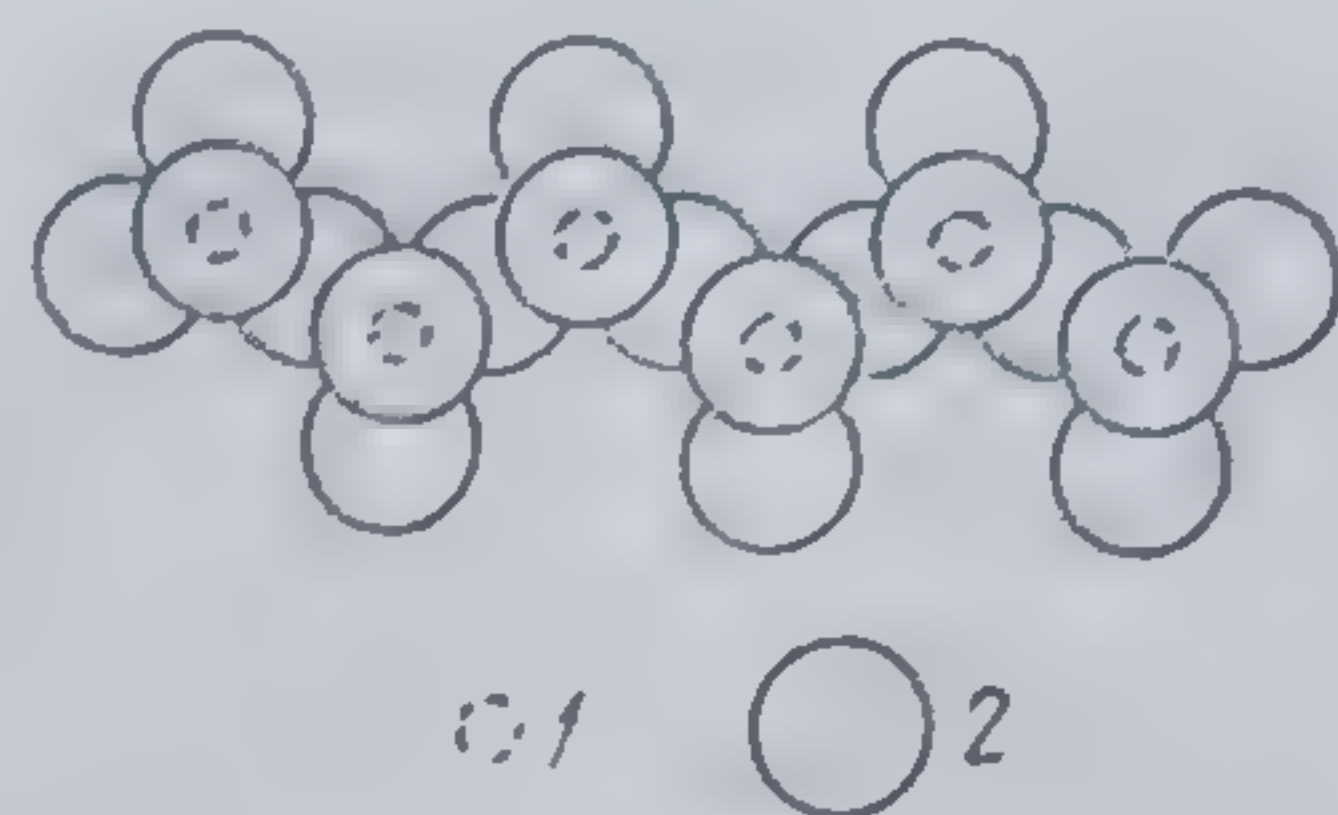
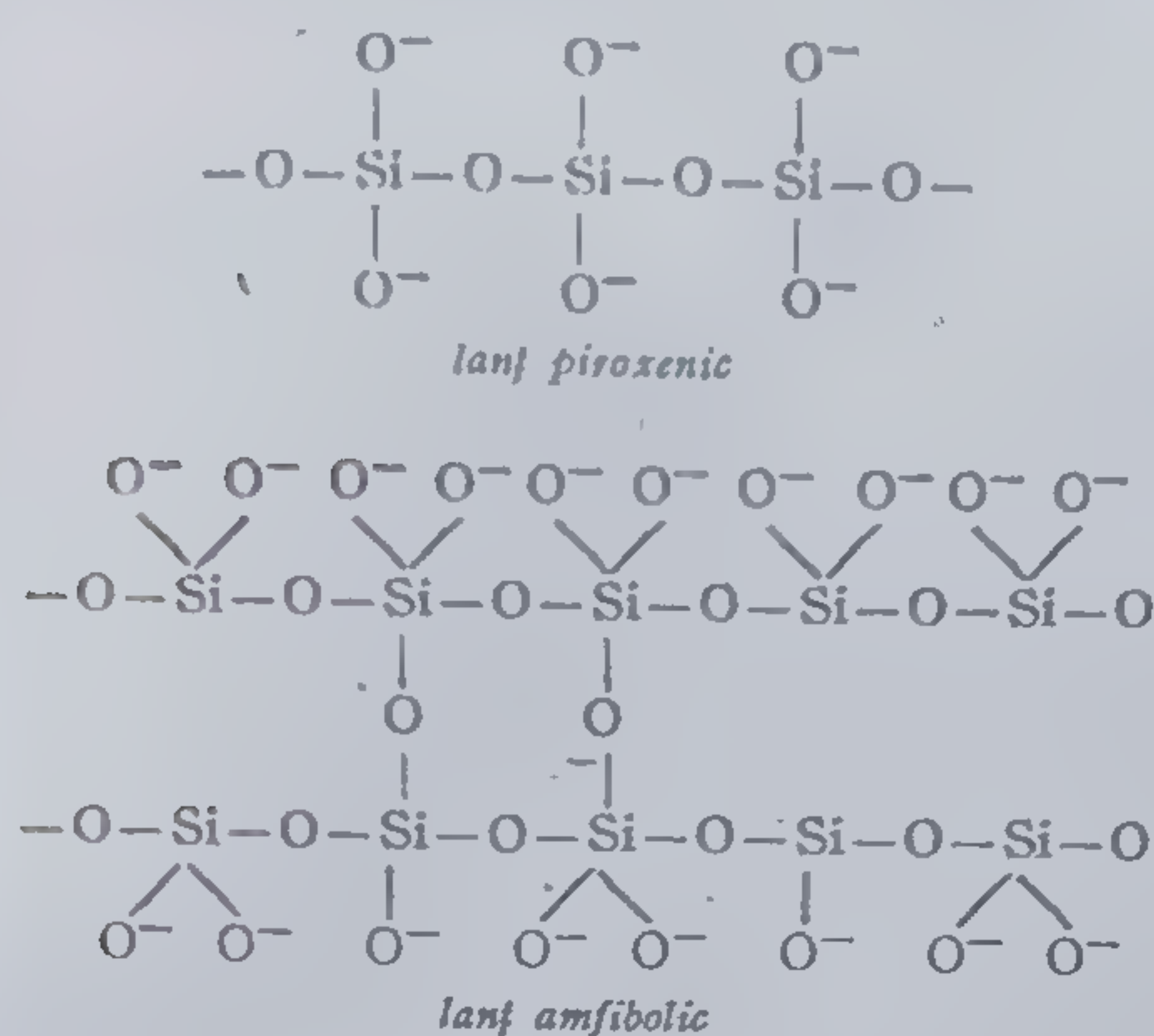


Fig. 27 Structura spațială a lanțului piroxenic [8]:

1 — atomi de siliciu; 2 — atomi de oxigen.

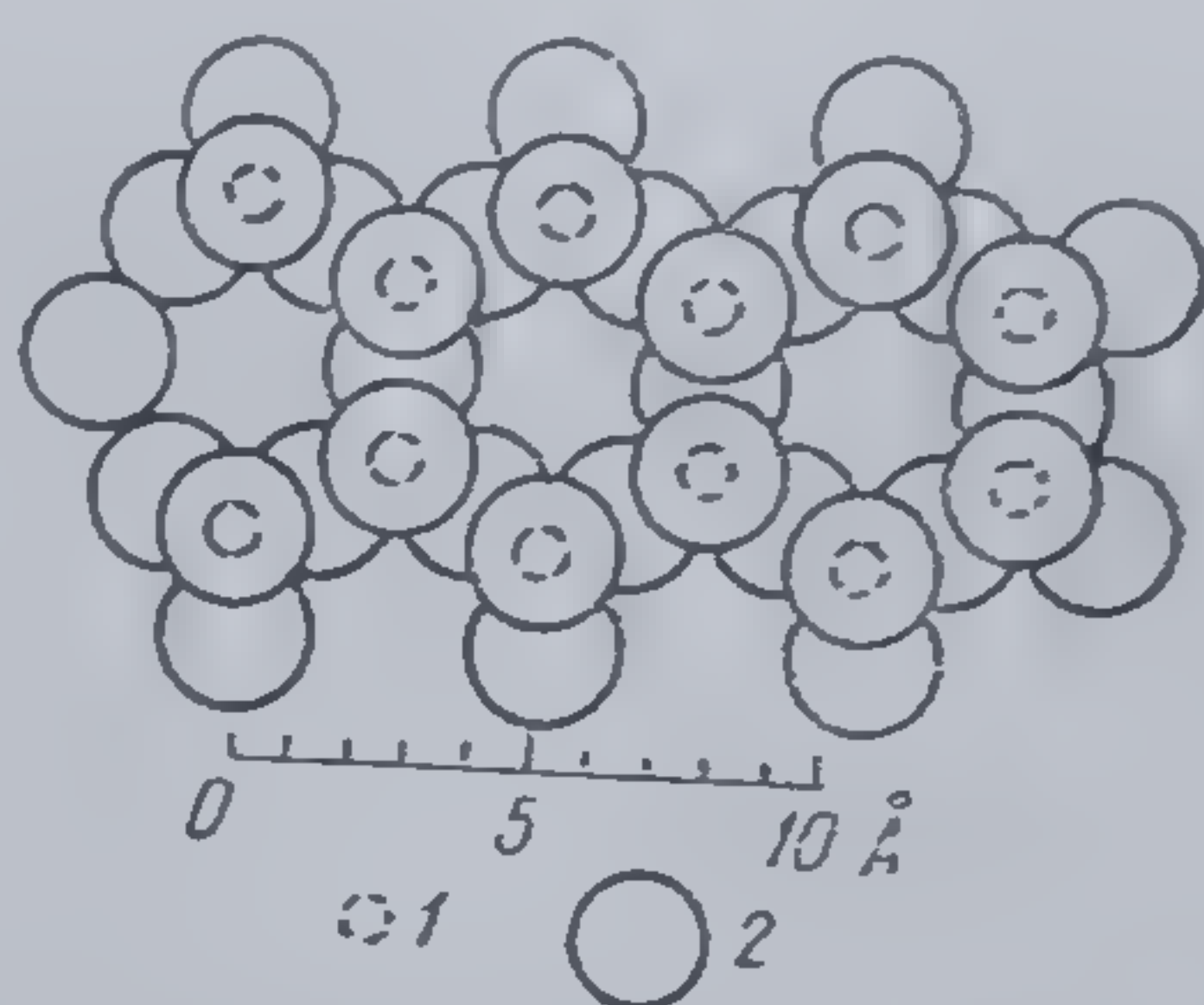


Fig. 28 Structura lanțului amfibolic [8]:

1 — atomi de siliciu; 2 — atomi de oxigen.

Reprezentarea sa spațială este redată în figura 28.

În majoritatea silicaților însă atomul de siliciu este înconjurat de 4 atomi de oxigen, dispuși tetraedric. Diferite posibilități de reunire a acestor tetraedre sînt redată în figura 29. Atomii de oxigen pot fi mai departe legați cu cei de siliciu, formînd legături Si—O—Si, sau cu ioni metalici. De aceea apar două cazuri extreme: bioxidul de siliciu, caracterizat numai prin legături Si—O—Si și al doilea *ortosilicații* în care anionul tetraedric  $\text{SiO}_4^{4-}$  este asociat cu un număr echivalent de cationi. Între aceste două reprezentări extreme — rețeaua ideală tridimensională și anionul tetravalent — sînt cuprinși diferiți

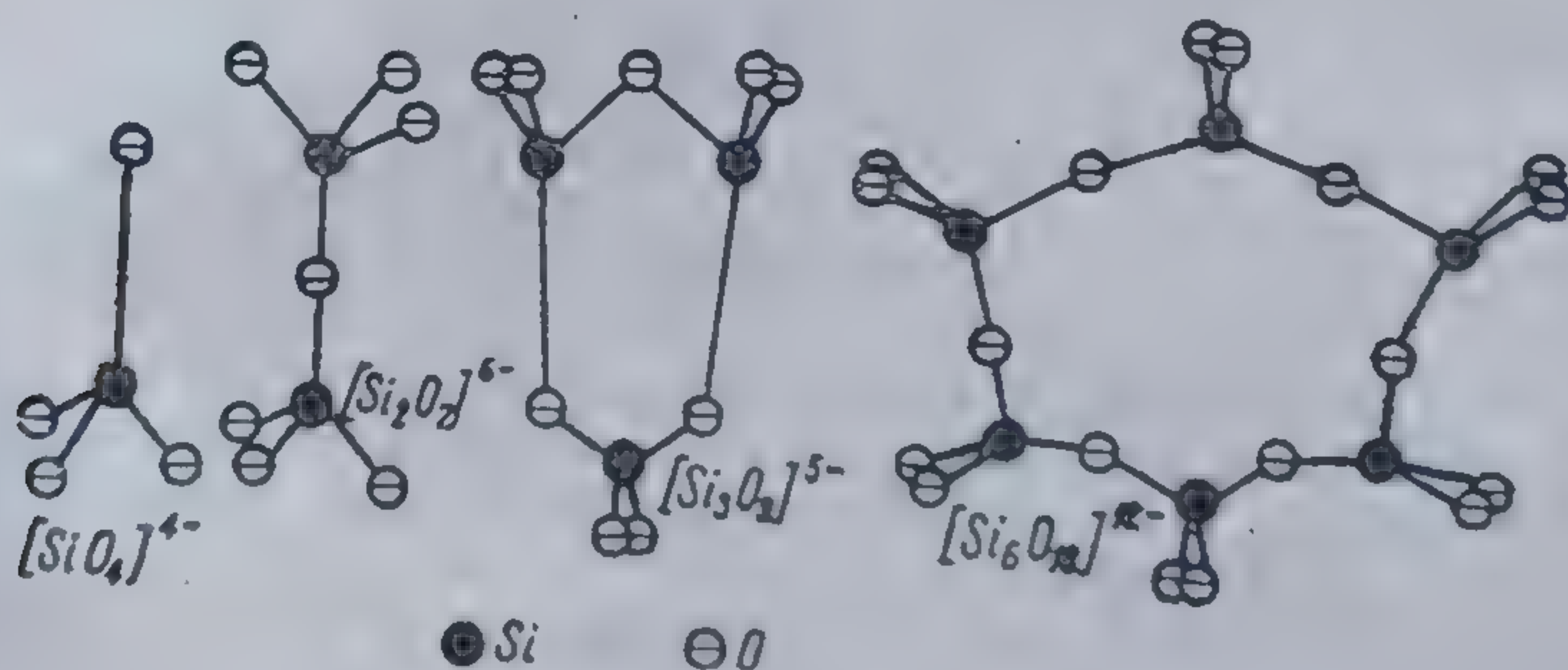
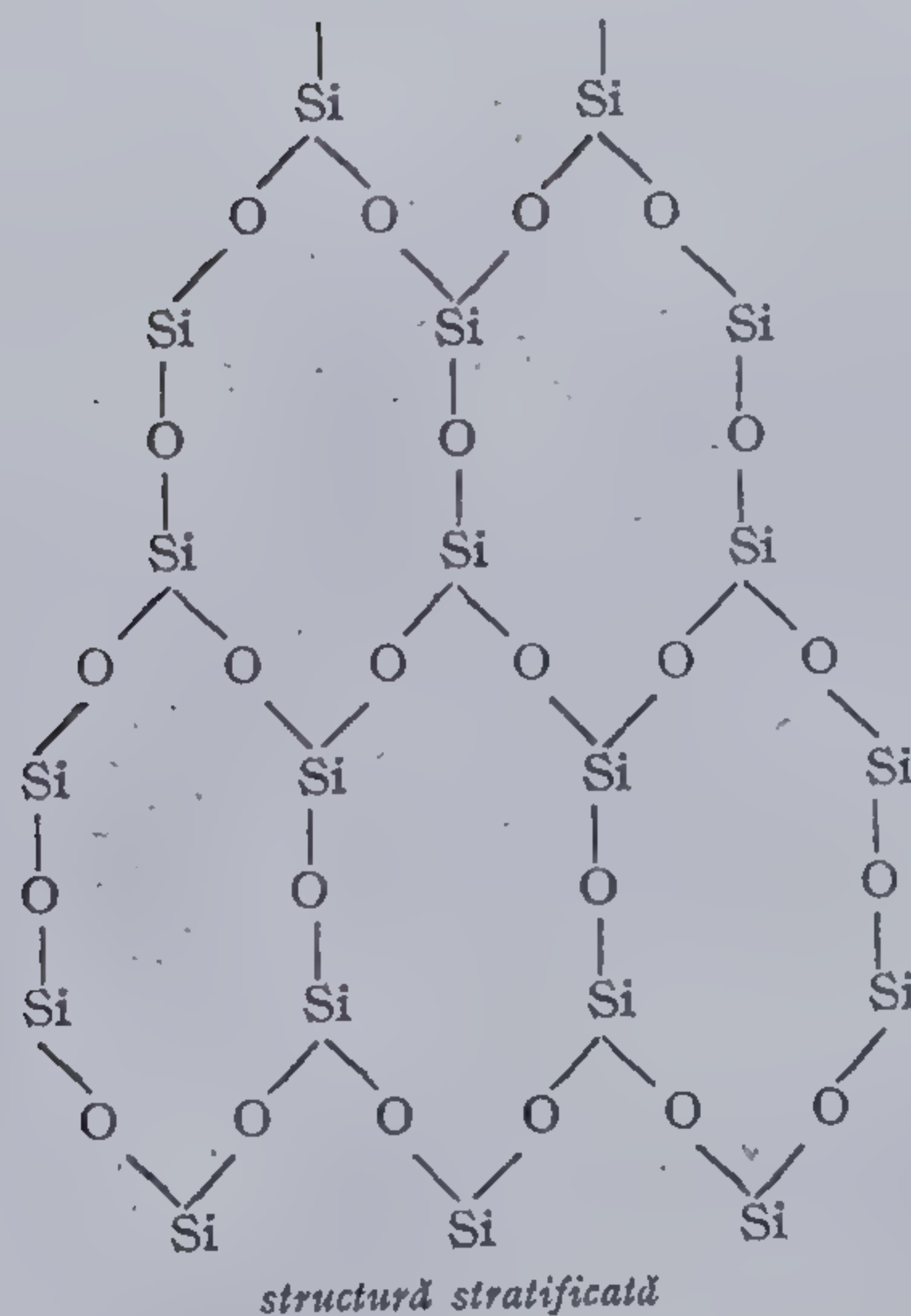
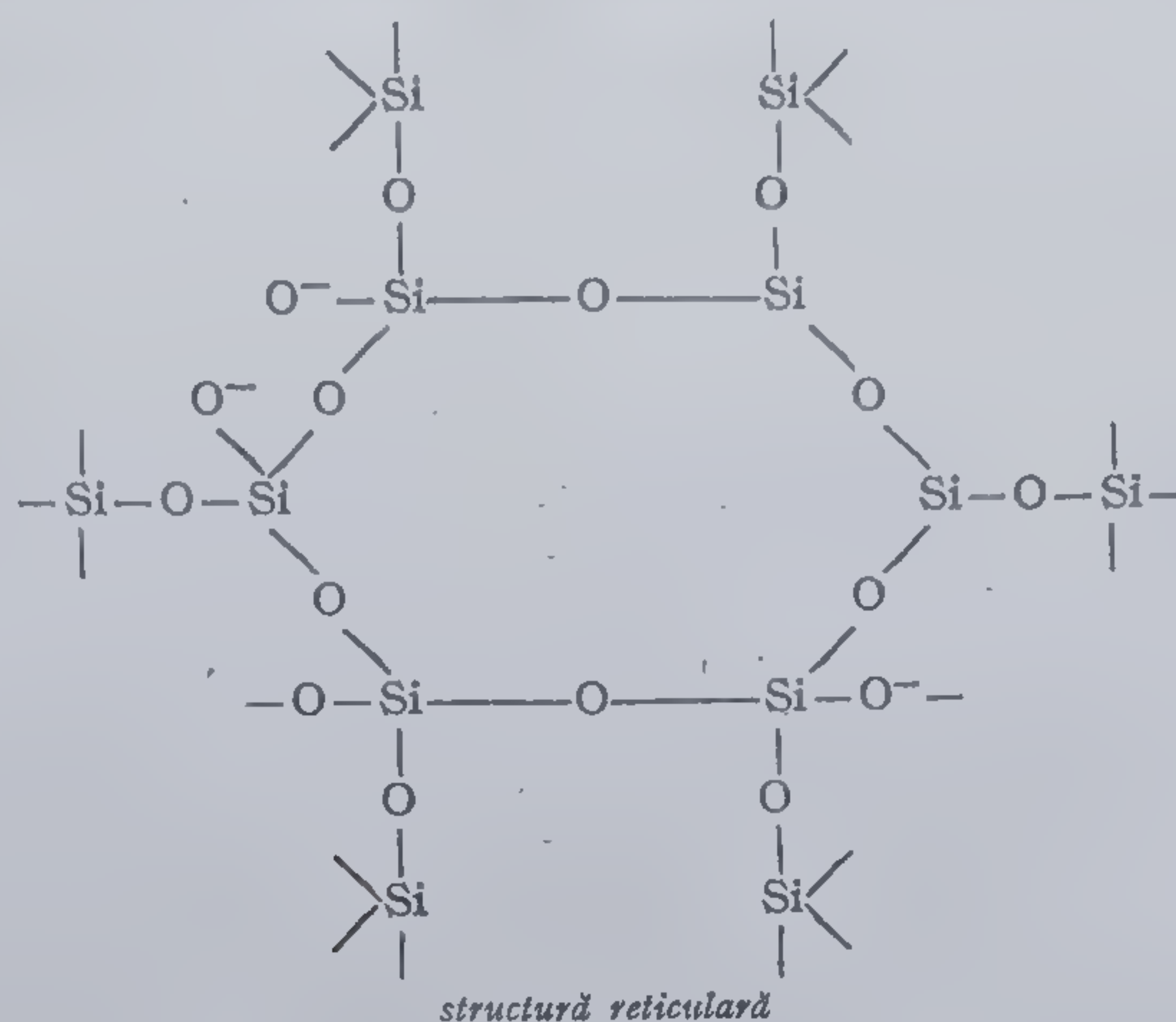
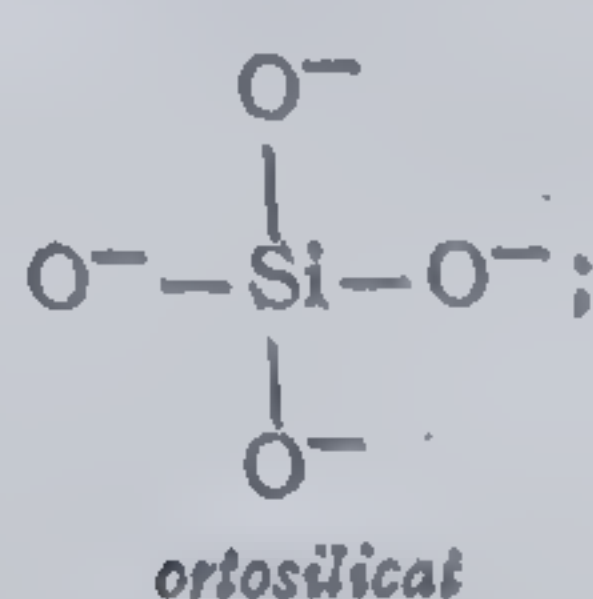


Fig. 29 Modalități de reunire a tetraedrilor de bioxid de siliciu [8]



silicați avînd structuri spațiale bi- sau tridimensionale. În continuare se poate urmări structura *ortosilicatului*, *silicatului reticular* și *stratificat*:



În structura stratificată la fiecare atom de siliciu mai există un atom necuprins în figură, spre a nu o complica. Acești atomi de oxigen pot fi dirijați într-o singură parte cînd se formează structurile tip carcasă ( cuarț) sau pe rînd în părți diferite.

Dintre materialele cu structuri stratificate sînt de menționat talcul, aluminosilicații, argilele, mica.

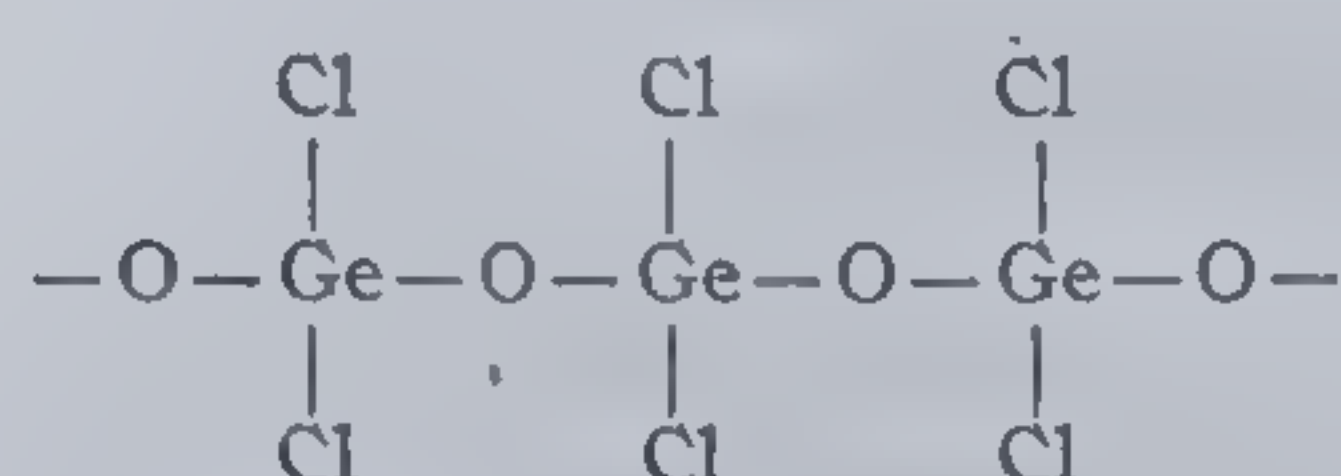
*Asbestul natural* este un polimer cu structură amfibolică.



În lumina cunoștințelor actuale i se atribuie și sticlei o structură macromoleculară. Ea constă din bioxid de siliciu topit cu oxizi ai metalelor alcaline (K, Na) și alte metale (Ca, Ba, Pb). În acest material fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen, așezați în colțurile unui tetraedru. Atomii de siliciu și oxigen sînt dispuși la distanțe de 1,6 Å ca și în cristal — fiecare oxigen fiind legat cu doi atomi de siliciu sau cu unul de siliciu și altul de metal. Deci sticla conține în formă modificată rețeaua cuarțului. Prezența ionilor de metal conduce la distrugerea rețelei tridimensionale și formarea catenelor polimere cu structură ramificată și liniară. În sticlă există grupe de atomi de siliciu și oxigen legate covalent, care ulterior se unesc între ele ionic.

Bioxidul de titan este o substanță tot cu caracter polimer, cu rețea tridimensională asemănătoare celei de siliciu. Prin topirea bioxidului de titan la temperatură înaltă se obține diamantul artificial care întrece în duritate (2,7) diamantul natural (2,4). Alți polimeri ai titanului sînt *carbura*, *azotura*, *amidura*.

Germaniul, ca și siliciul formează un număr mare de *polimeri organo-germanici*. Prin hidroliza incompletă a  $\text{GeCl}_4$  se obține *oxiclorura polimerizată*:



Sulfura și oxidul de germaniu sînt de asemenea substanțe macromoleculare. Și celelalte elemente ale grupei — zirconiu, hafniu, tantal, toriu prezintă oxizi și săruri în stare macromoleculară.

#### 4.5. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA V

Spre deosebire de celelalte elemente discutate, fosforul poate exista sub formă de produse cristaline micromoleculare. Pentru a obține compuși macromoleculari se impune polimerizarea.

*Fosforul alb* (gălbui) este alcătuit din molecule  $\text{P}_4$  așezate sub formă de tetraedru, care prin încălzire se transformă în funcție de condiții în diferite forme macromoleculare ale fosforului. Fosforul roșu, violet, brun, negru și sticlos sînt polimeri care diferă doar prin dispunerea atomilor în spațiu.

Pentru a obține *fosfor negru*, este necesar să se încălzească fosforul galben la 200°C sub o presiune de 12000 at, sau timp îndelungat în prezența mercurului. Este un polimer stratificat (fig. 30), asemănător grafitului. În straturi fiecare atom de fosfor este legat cu alții trei dispuși la distanțe de 2,10 Å.

*Fosforul roșu* este un polimer cu structură mai puțin regulată. Grupele terminale ale fosforului roșu se consideră că sînt atomi de oxigen, grupe oxidrilice precum și atomi de halogen.



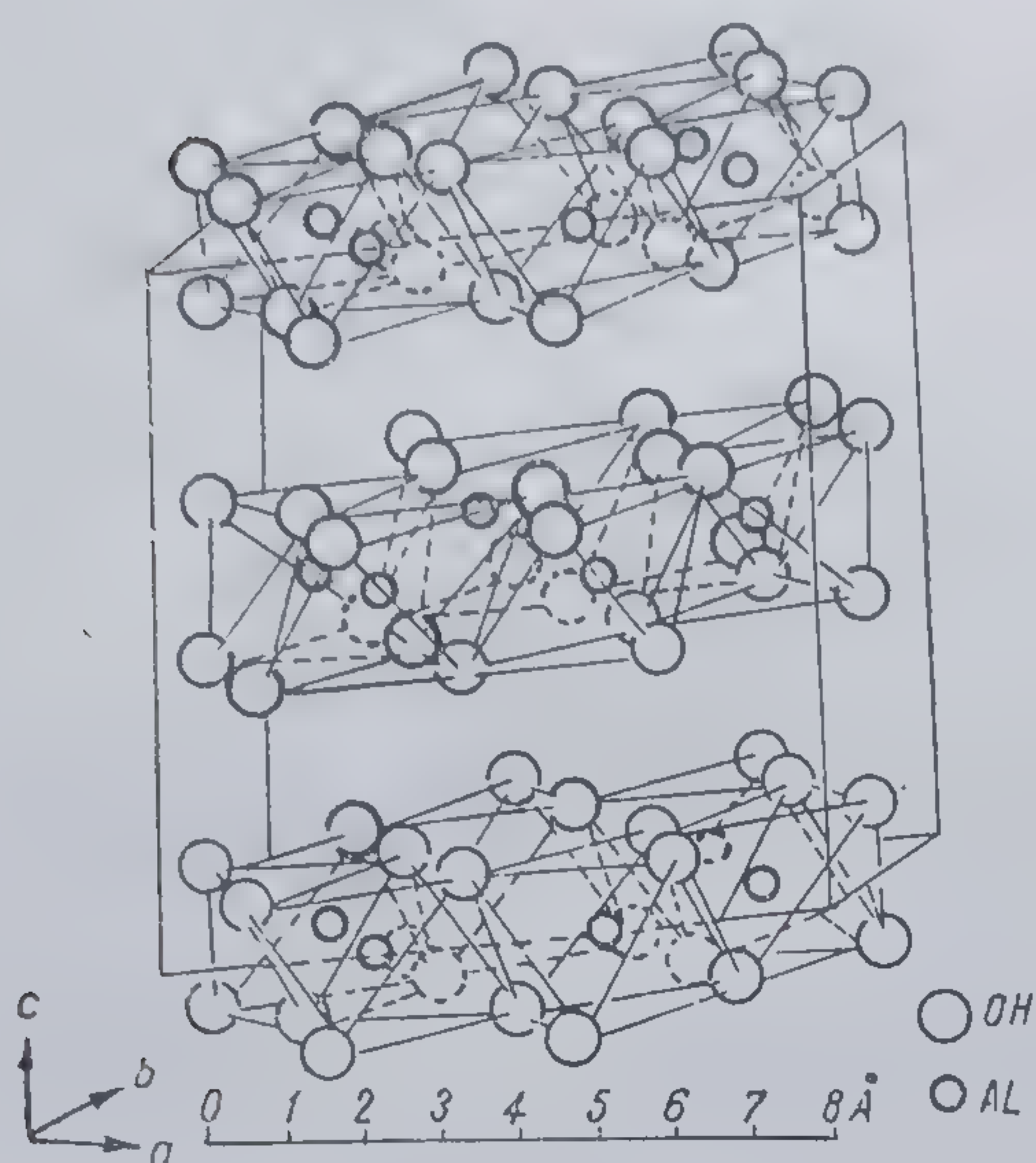
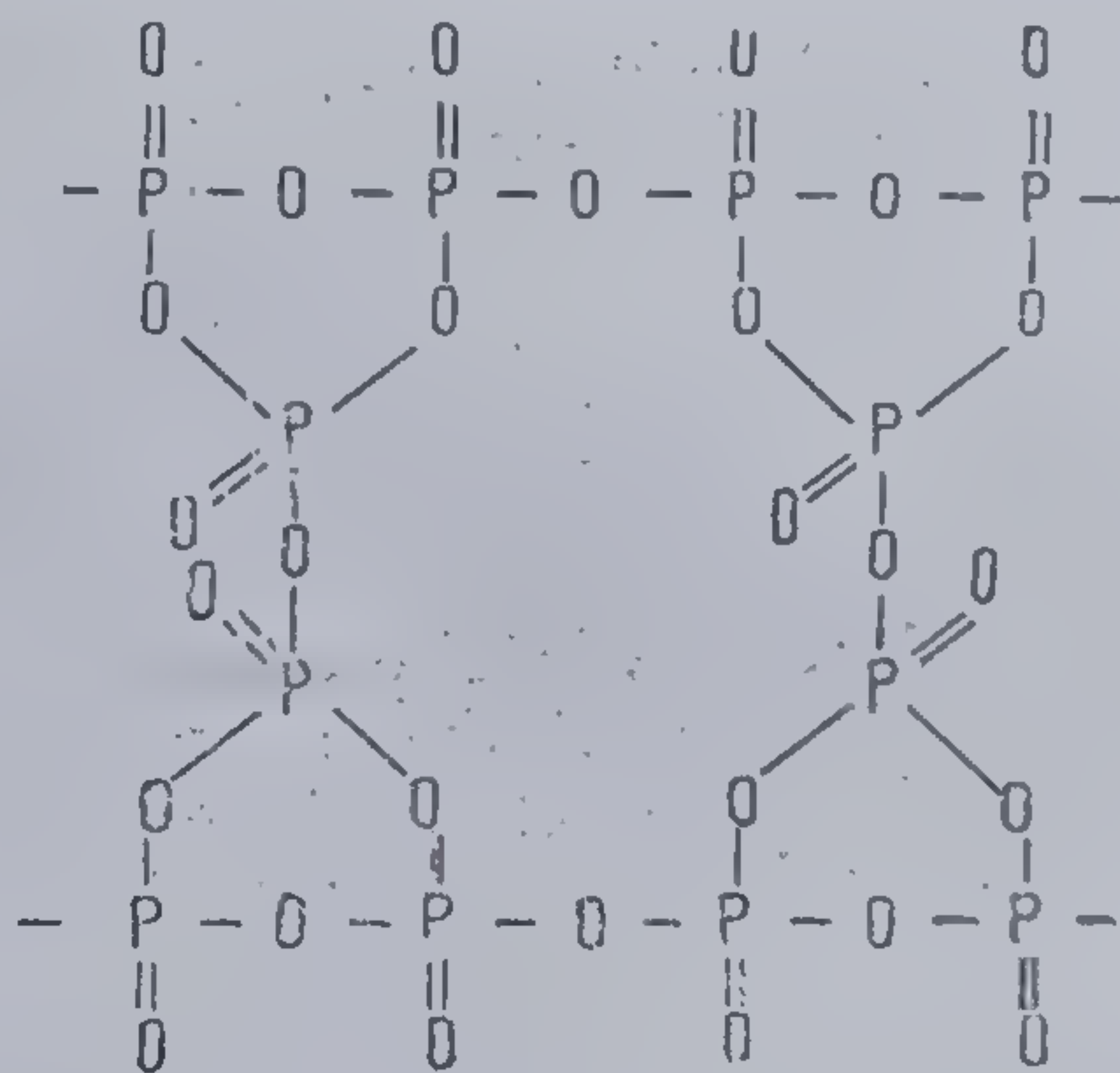
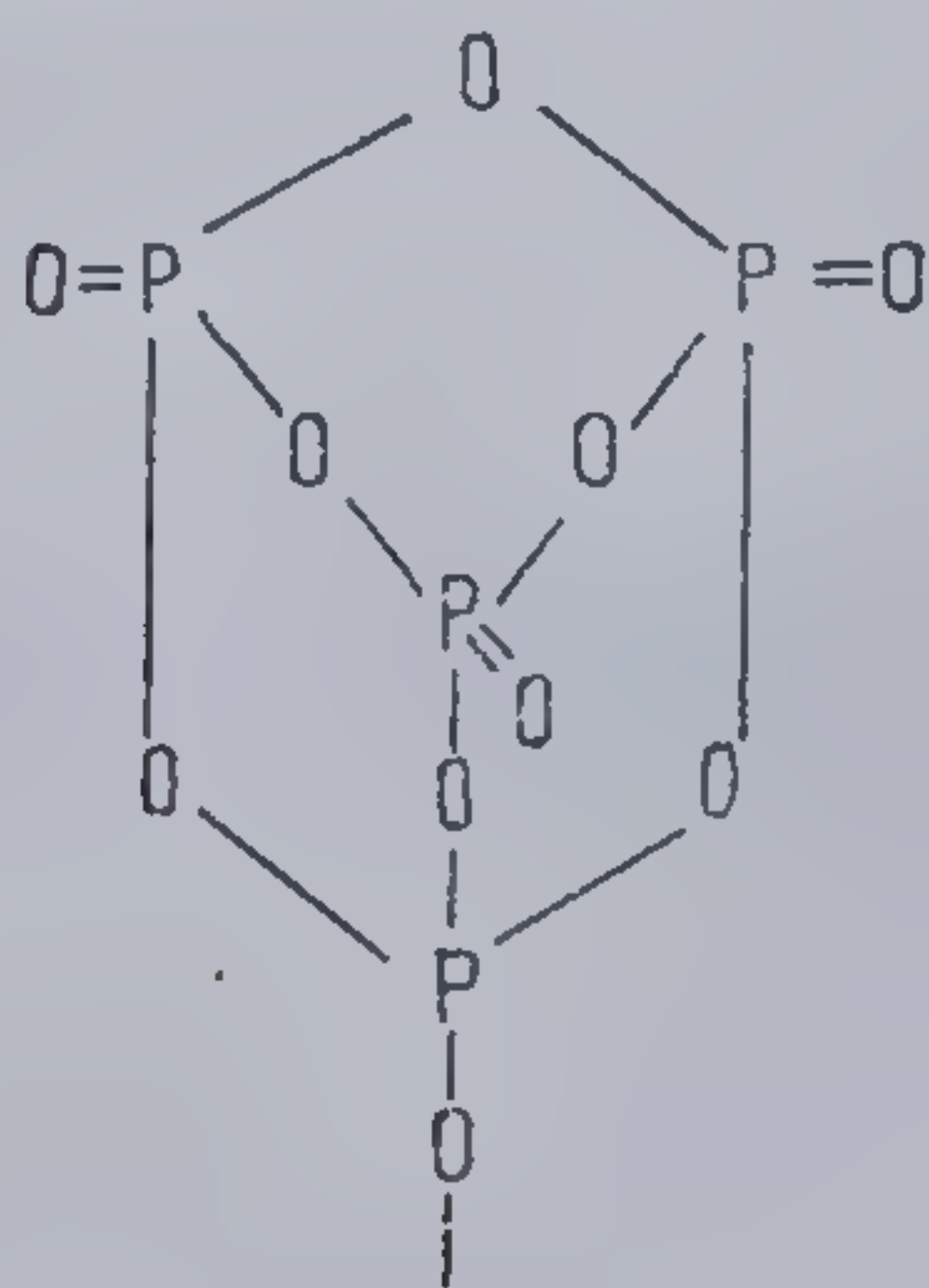


Fig. 30 Structura spațială a fosforului negru [8]

*Pentaoxizii de fosfor* cu formula  $P_4O_{10}$  prin încălzire la  $500^\circ\text{C}$  polimerizează trecând într-o structură spațială:



*Acizii polifosforici* sînt liniari, constînd din atomi de fosfor care alternează cu cei de oxigen; la fiecare atom de fosfor există o grupă hidroxilică, liberă, iar la cei terminali, două.

O clasă numeroasă a polimerilor fosforului este cea a *polifosfaților condensați*, cîteva tipuri putînd fi urmărite în tabela 19.

Asupra *poli(clorurii de fosfonitril)* nu ne oprim deoarece ea a fost prezentată în paragraful referitor la metodele de obținere a polimerilor anorganici.

*Fosforul sticlos* se obține prin încălzirea fosforului alb la peste  $250^\circ\text{C}$  sub o presiune de peste 12000 at. La  $400^\circ\text{C}$  se transformă în fosfor roșu, sau la aceeași temperatură împreună cu mercurul în fosfor negru.

La fel se cunosc diferite forme macromoleculare: homocatenare ale arseniului și stibiului.

*Polimerii heterocatenari* cei mai numeroși din această grupă revin fosforului și mai puțini vanadiului, arseniului, stibiului, niobiului și tantalului.

Dintre polimerii fosforului cu oxigenul menționăm *oxizii*, *acizii polifosforici*, *polifosfații*, *poli-clorurile de fosfonitril*; se cunosc de asemenea *polimeri* ai acestui element cu azotul, *fosfurile* unor metale și *fosfinborinele*.



Tabela 19

Tipuri de polifosfați condensati [8]

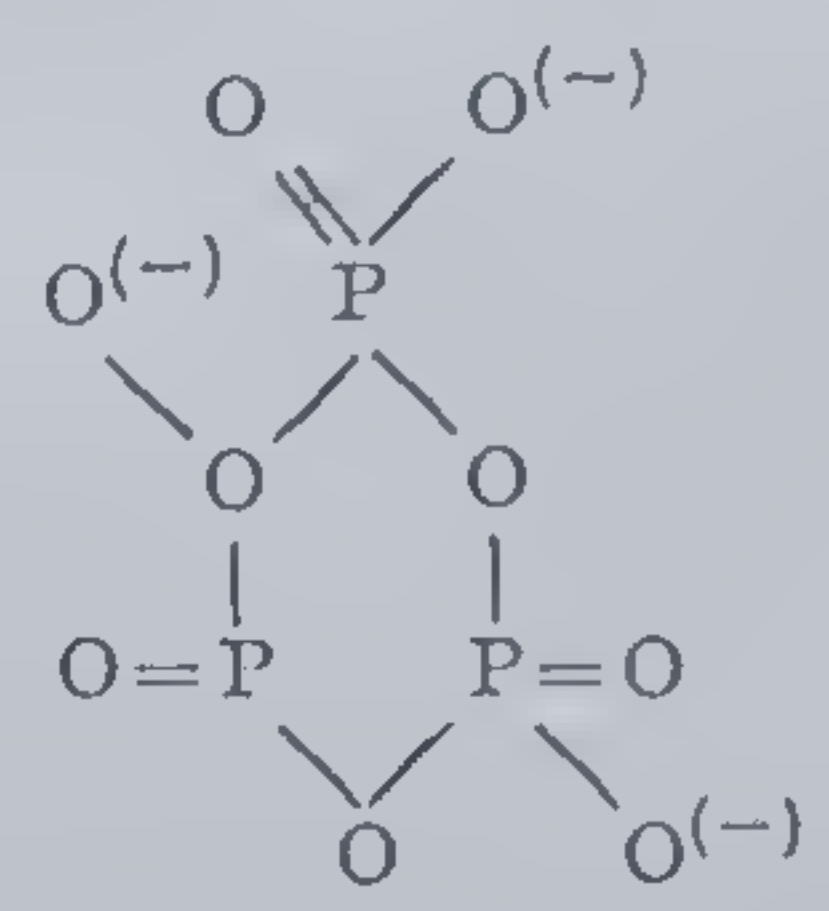
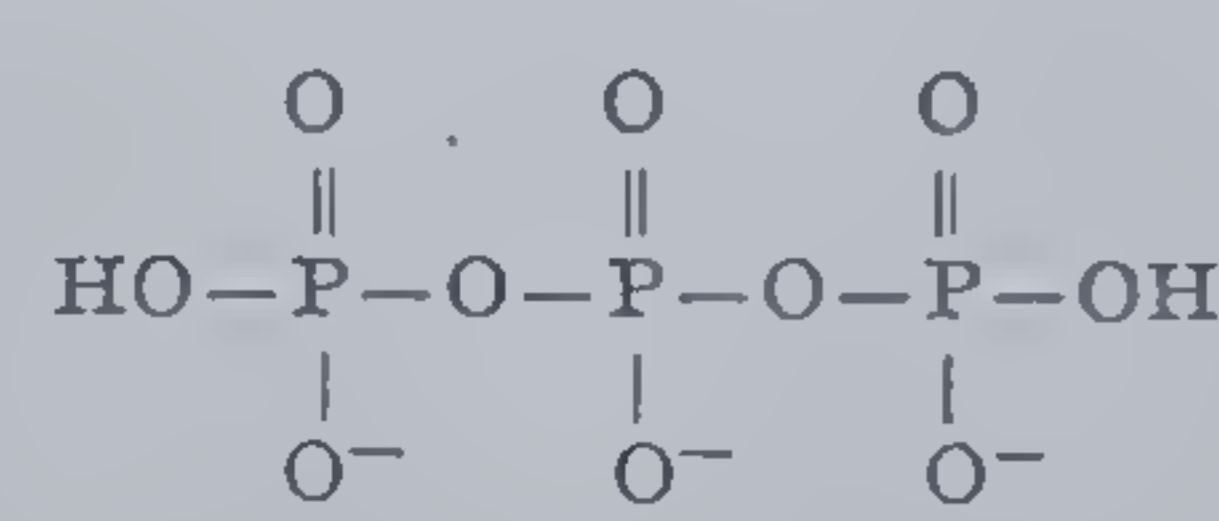
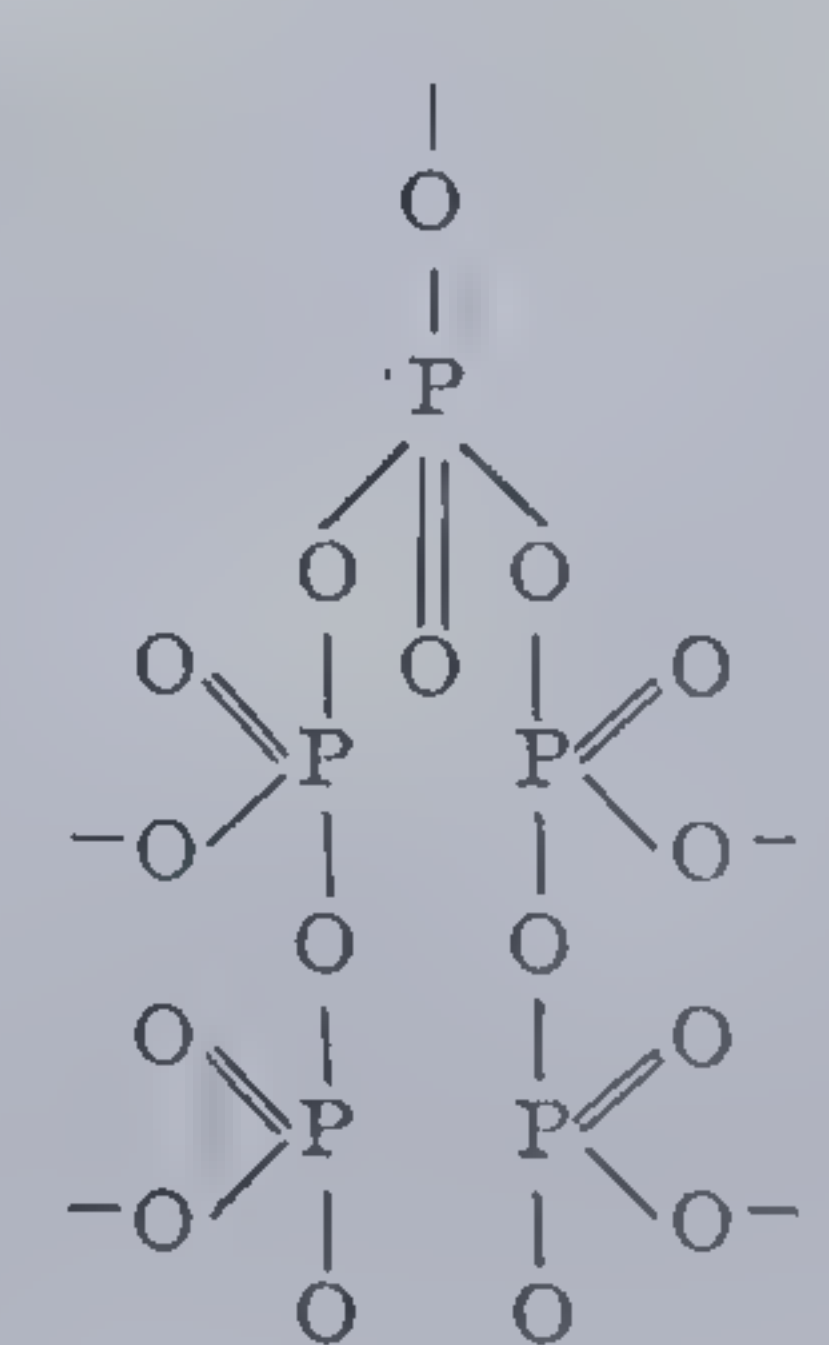
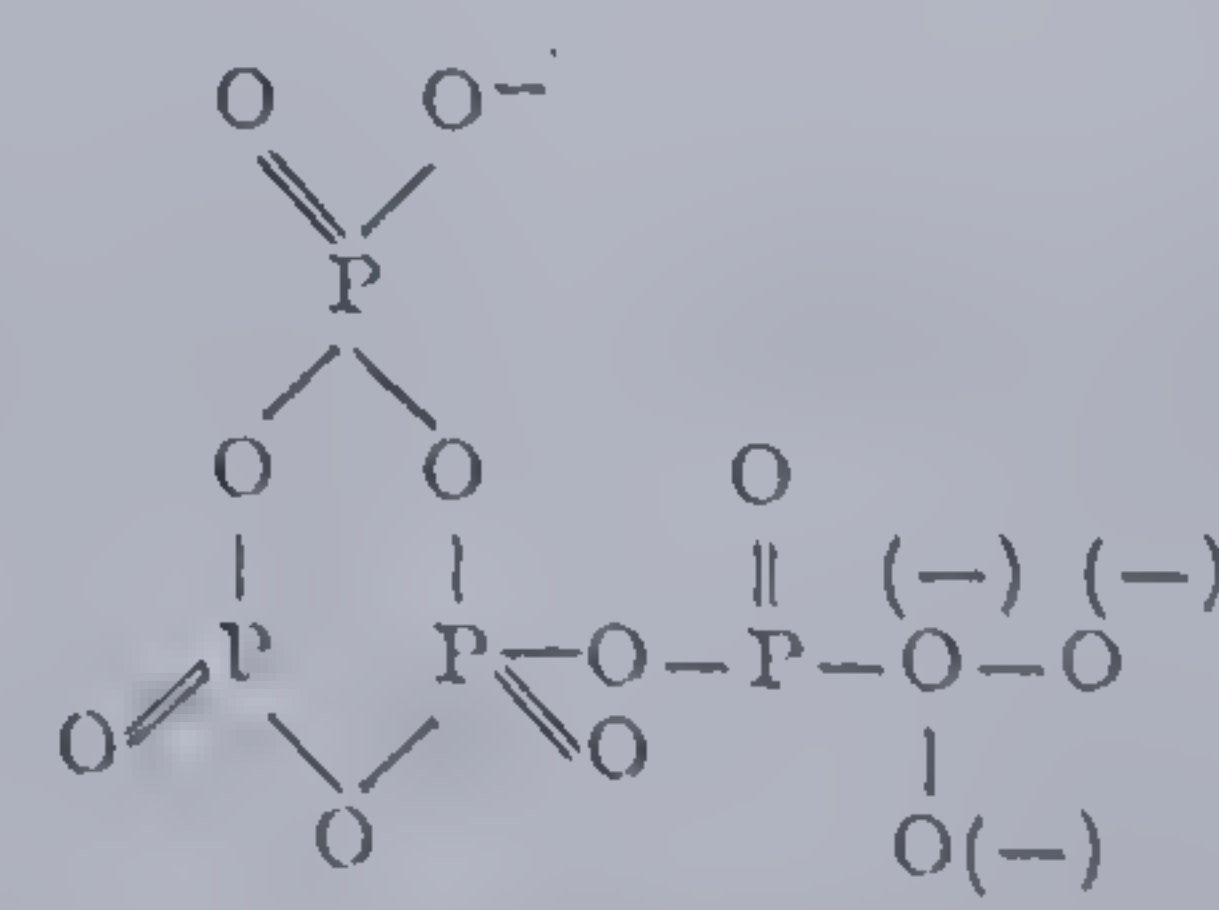
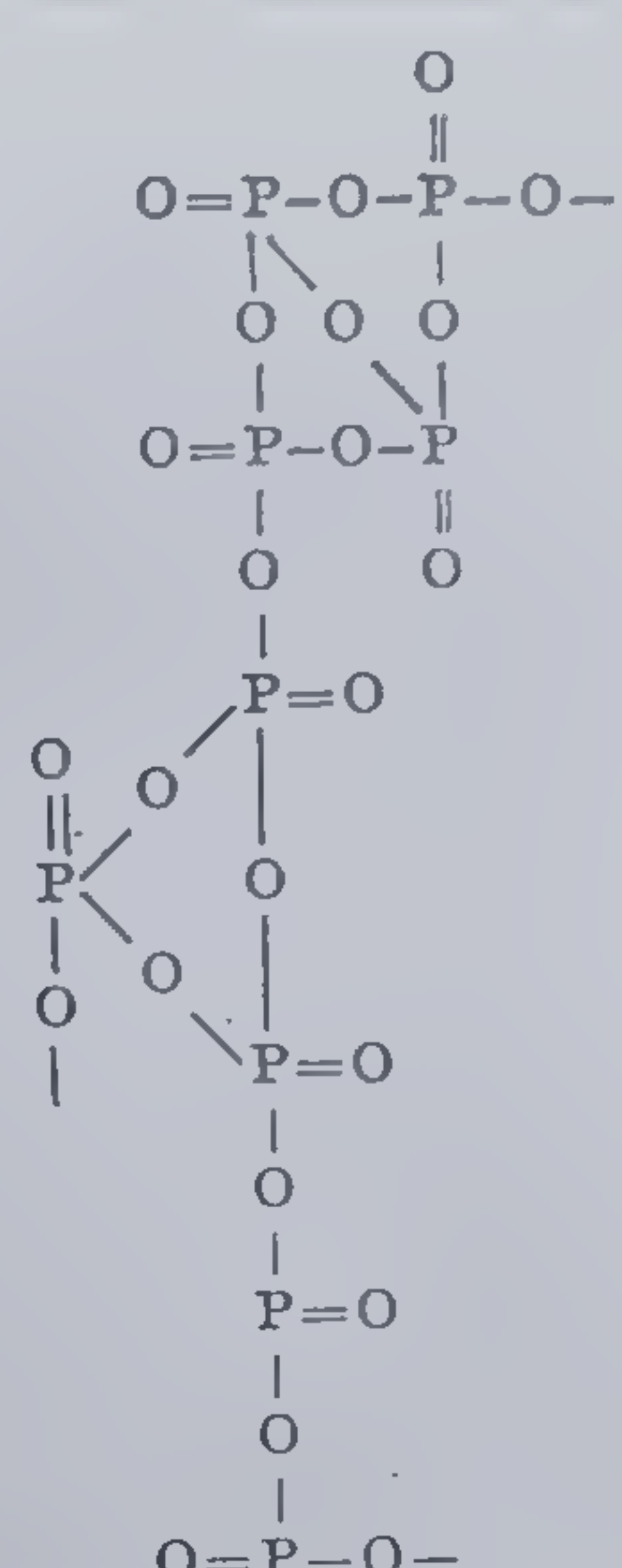
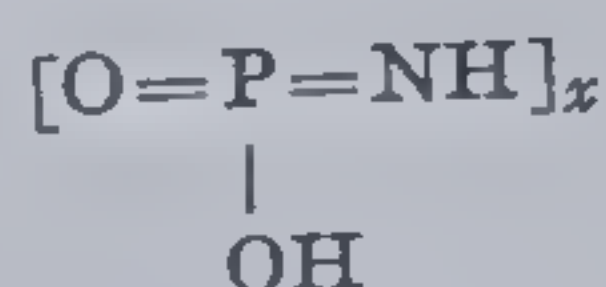
| Posfați        | Compoziția și sarcina anionului        | Gradul de condensare (n)                | Tipul structural  |
|----------------|--|---|---|
| Metafosfați    | $(\text{PO}_3)_n^{n-}$                 | 3—4 cicluri                             |   |
| Polifosfați    | $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$ | 1—106 unități structurale               |  |
| Izopolifosfați | $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$ | $\geq 4$ unități structurale ramificate |  |
| Izometafosfați | $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$       | $\geq 4$ , ciclu cu catene laterale     |  |



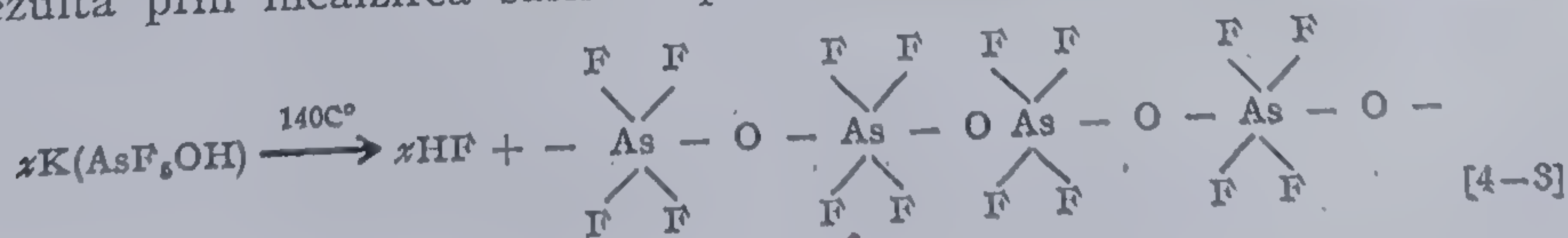
Tabela 19 (continuare)

| Fosfați             | Compoziția și sarcina anionului   | Gradul de condensare (n)             | Tipul structural   |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--|
| Ultrafosfați        | O : P între 3 și 2,5 (M + H)P = 1 | ≥ 4, combinație de cicluri și catene |  |
| P <sup>v</sup> oxid | (P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) | De la 1—∞                            | Tetraedri<br>Rețele spațiale   |

Între alte combinații macromoleculare ale fosforului se menționează *fosfanul*, a cărui compoziție corespunde formulei  $[-N=P(NH)-]_x$  [87], *oxiazotura de fosfor*  $(O=P=N)_x$ , un produs solid care se descompune la 750°, *polimerul acidului imidofosforic* [88]:

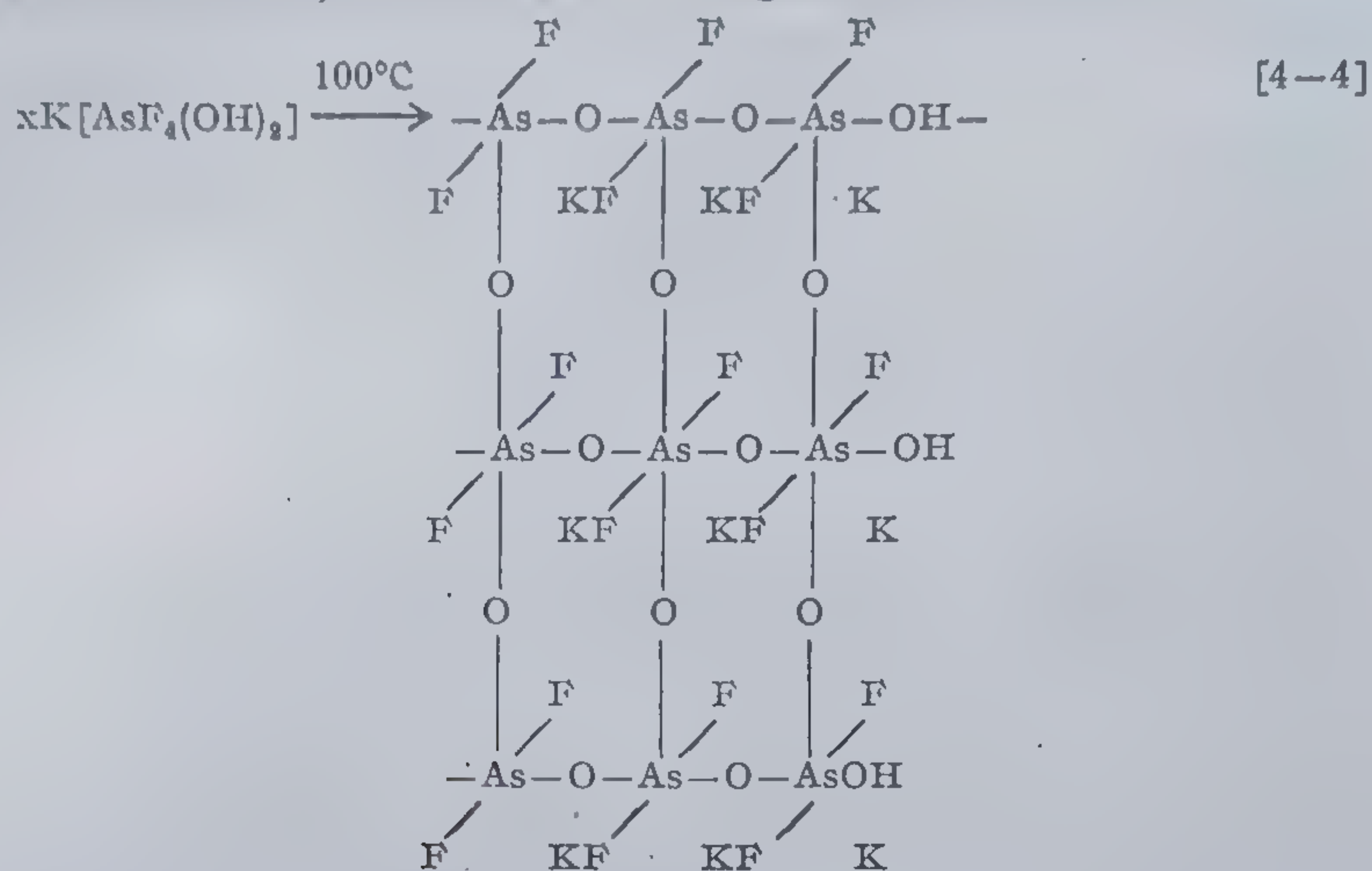


Se cunosc forme polimere ale oxizilor de vanadiu și arsen, *poliarseniați macromoleculari*, foarte interesați fiind însă *fluoroarseniații polimerizați*, ce rezultă prin încălzirea sării de potasiu a acidului fluoroarsenic [89]:

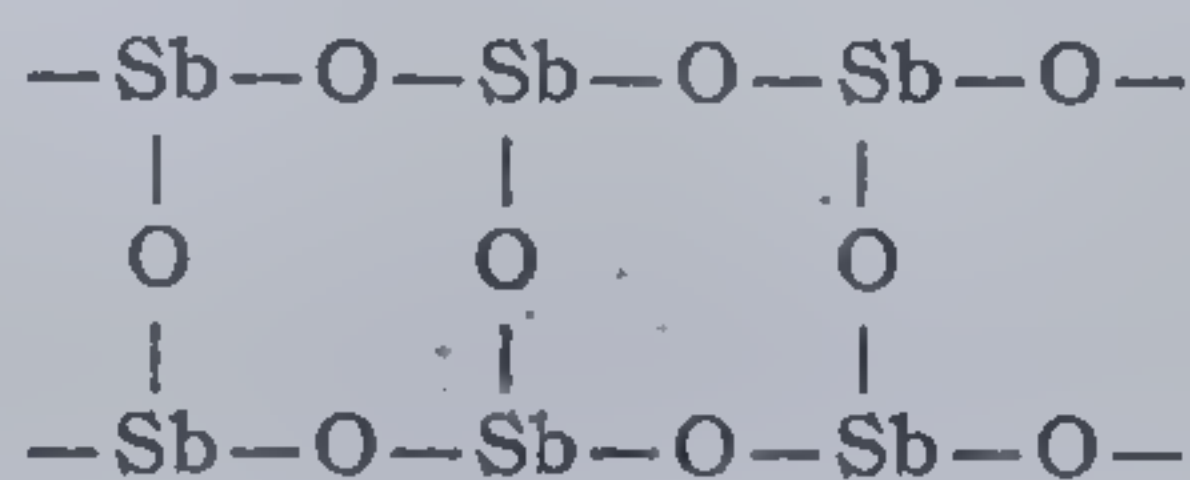




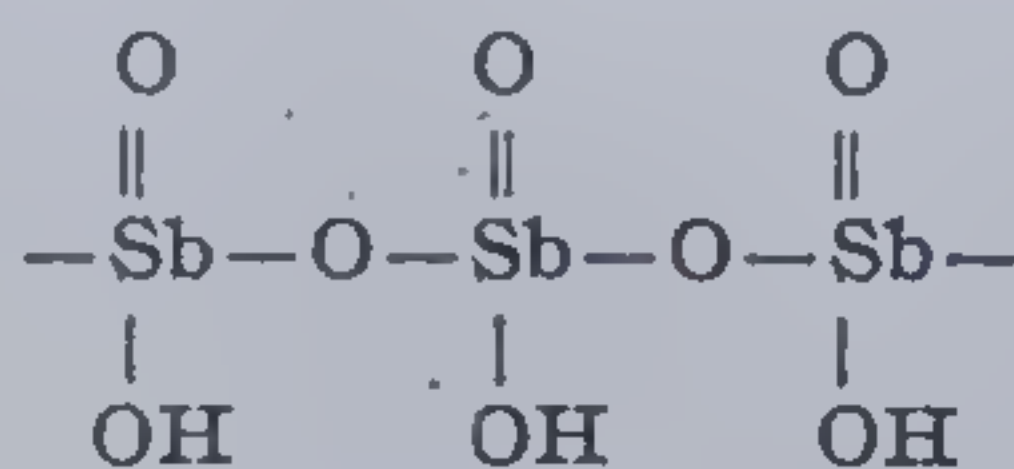
sau sub o formă de combinații reticulate, cu legături transversale:



*Trioxidul de stibiu* sub formă de mineral natural — *valentinit* — este un compus macromolecular avînd o structură sub formă de bandă [90]:

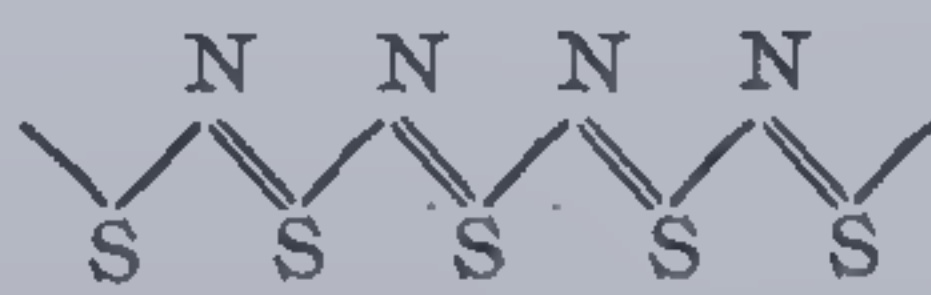


Stibiul, ca și fosforul și arsenul, formează *stibiați polimerizați*:

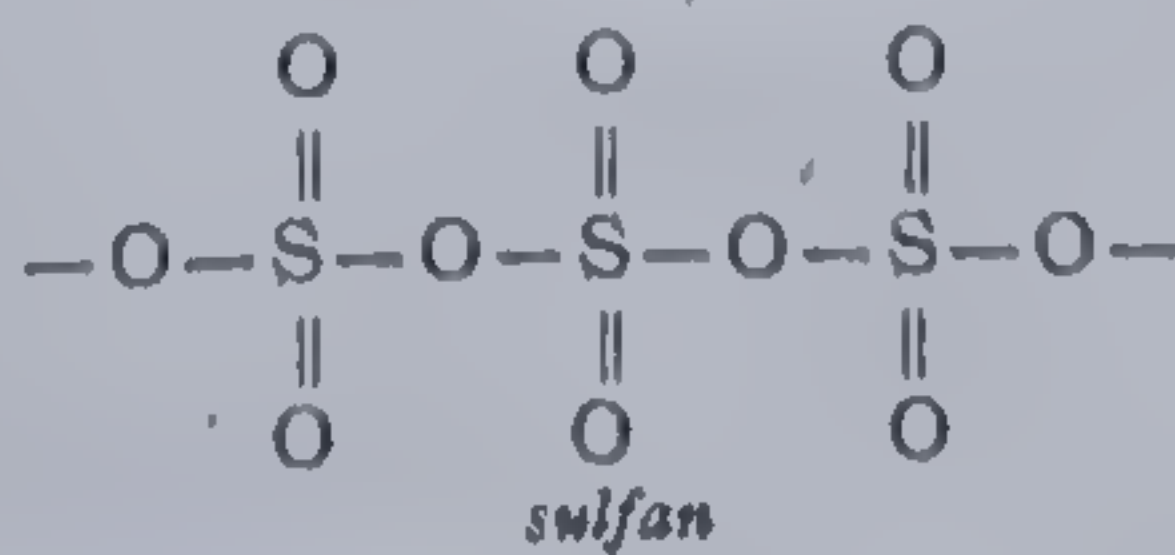


#### 4.6. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VI

Formele macromoleculare ale sulfurului elementar au fost deja discutate. Dintre combinațiile heterocatenare se cunosc cele cu oxigen, azot (SN)<sub>x</sub> cu următoarea structură [91–93]:



Un compus al sulfurului foarte interesant este *anhidrida sulfurică polimerizată* (SO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> care există sub două forme modificate asemănătoare asbestului și are o structură liniară de forma [94, 95]:



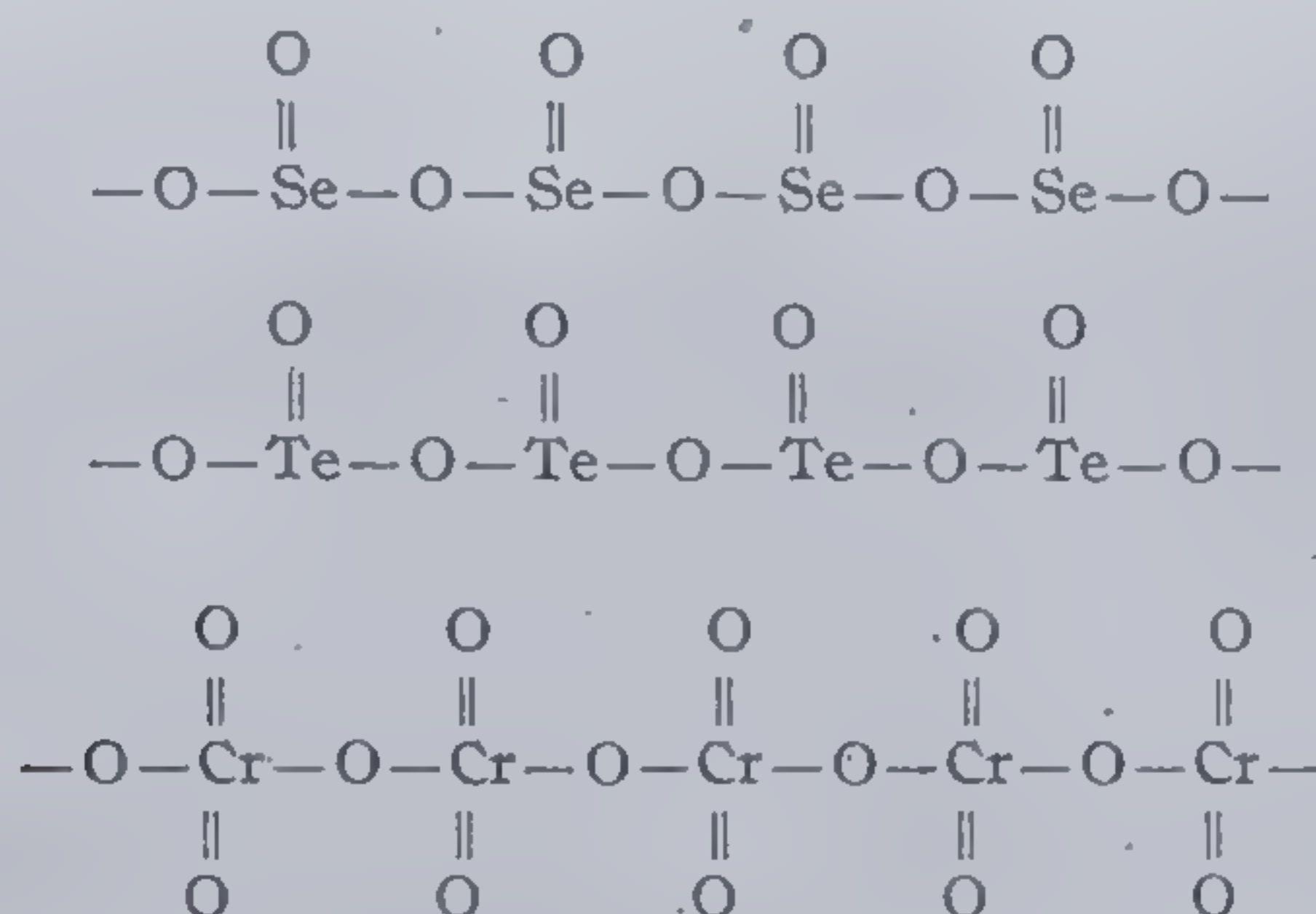


Combinatii peroxidice au putut fi obținute supunând descărcărilor electrice amestecuri  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  cu oxigenul [96]:

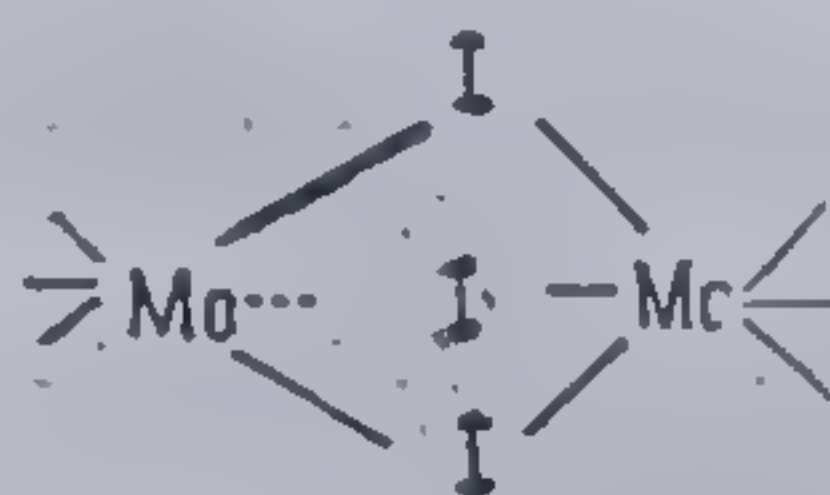


Numeroase sulfuri prezintă de asemenea caracter macromolecular. S-au cercetat mai ales cele de zinc, cadmiu, beriliu, ceriu, ale pământurilor rare în sfârșit ale câtorva metale grele [97—99].

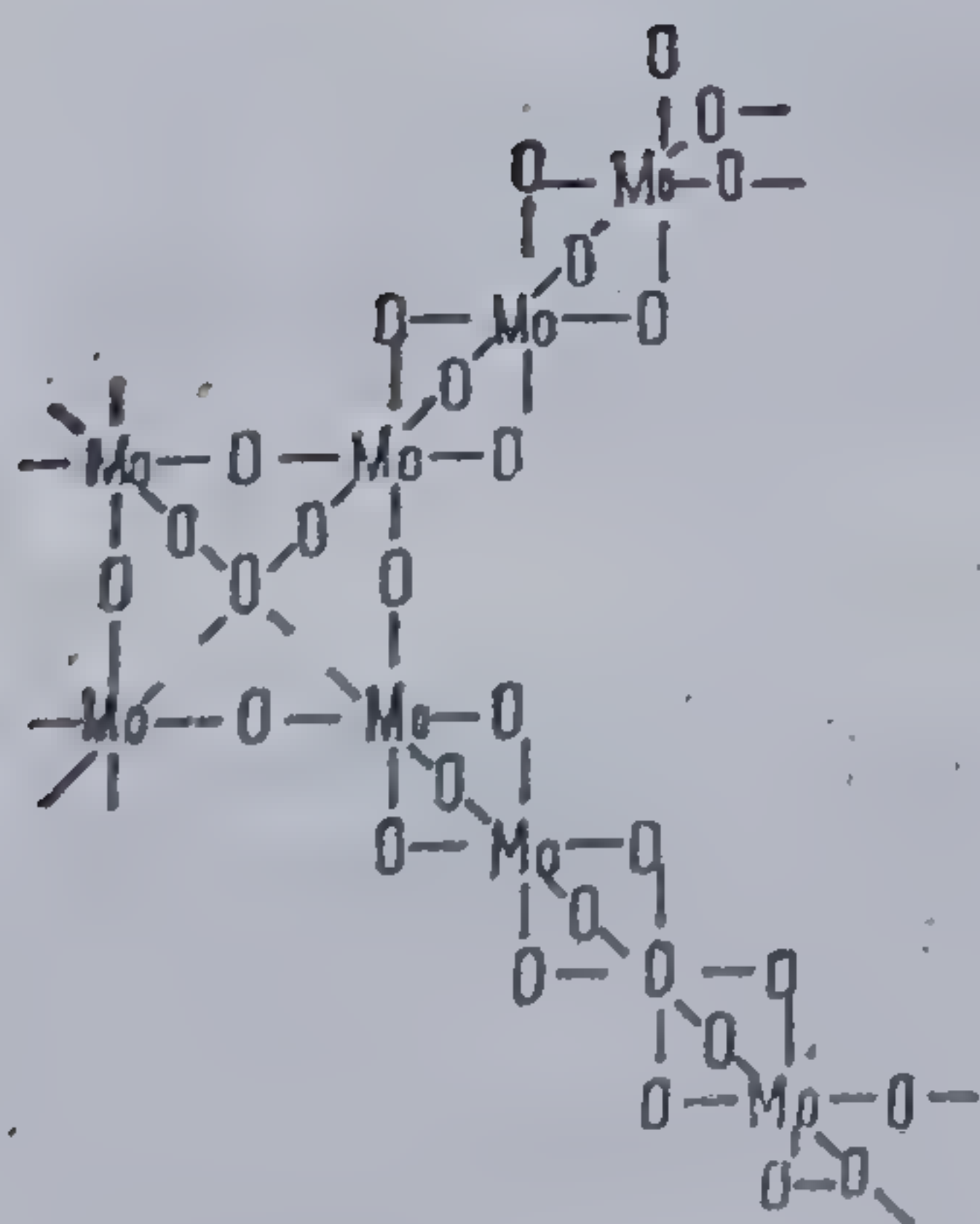
Seleniul, telurul, cromul, prezintă de asemenea capacitatea de a genera lanțuri:



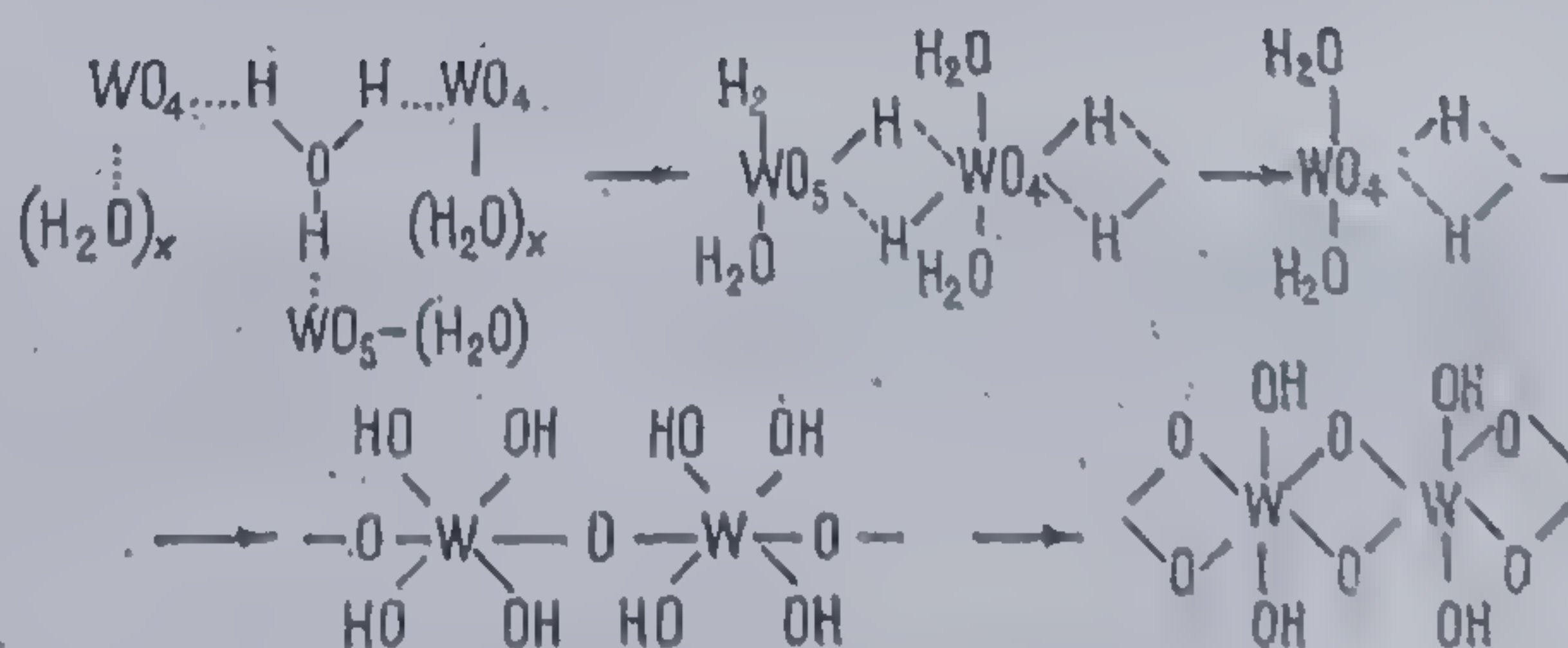
Cromul, molibdenul, wolframul prezintă de asemenea capacitatea de a forma compuși de coordinație de tipul:



iodură de molibden  
polimerizată



Structura lanțului polimer  
al acidului fosfomolibdenic

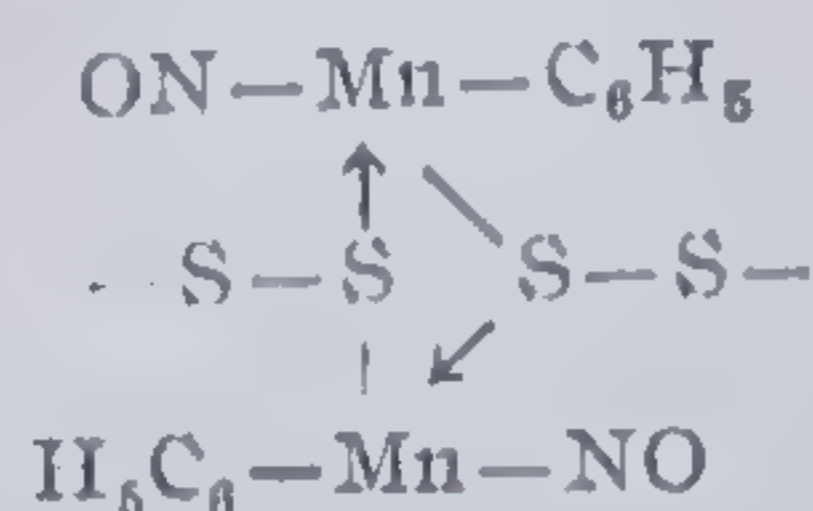


Formarea polivolfraților



## 4.7. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VII

În această grupă prezintă combinații macromoleculare manganul și reniul. Pentru mangan este cunoscut *ciclopentadienildinitrozidisulfura* cu structura [100]:



Reniul formează oxizi polimerizați  $(\text{ReO}_2)_x$  care se obțin prin încălziri îndelungate ale amestecurilor de reniu și trioxid de reniu, în tuburi de cuarț, la temperaturi de  $1500^\circ\text{C}$ . Distanța dintre atomii de reniu în lanț este  $2,61 \text{ \AA}$  indicând existența legăturii covalente [101].

## 4.8. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VIII

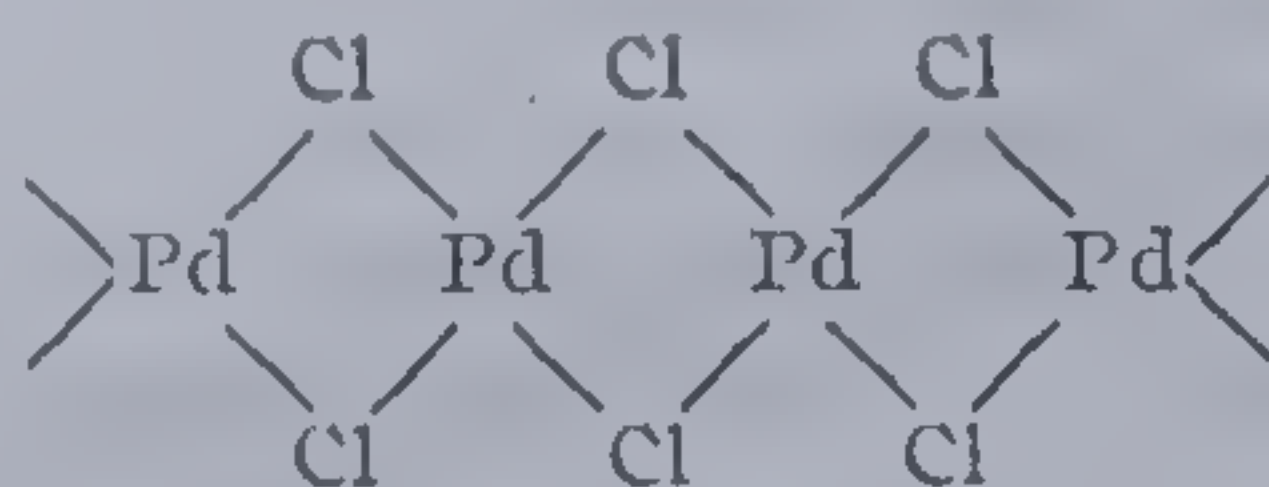
Dintre compușii fierului, caracter macromolecular prezintă hidroxizii, carburile, siliciurile.

În ultimul timp se discută din ce în ce mai mult compușii polimerizați ai fierului, de tip *ferocen* (diciclopentadienilfier) care vor fi mai pe larg discutați în cadrul polimerilor elementorganici.

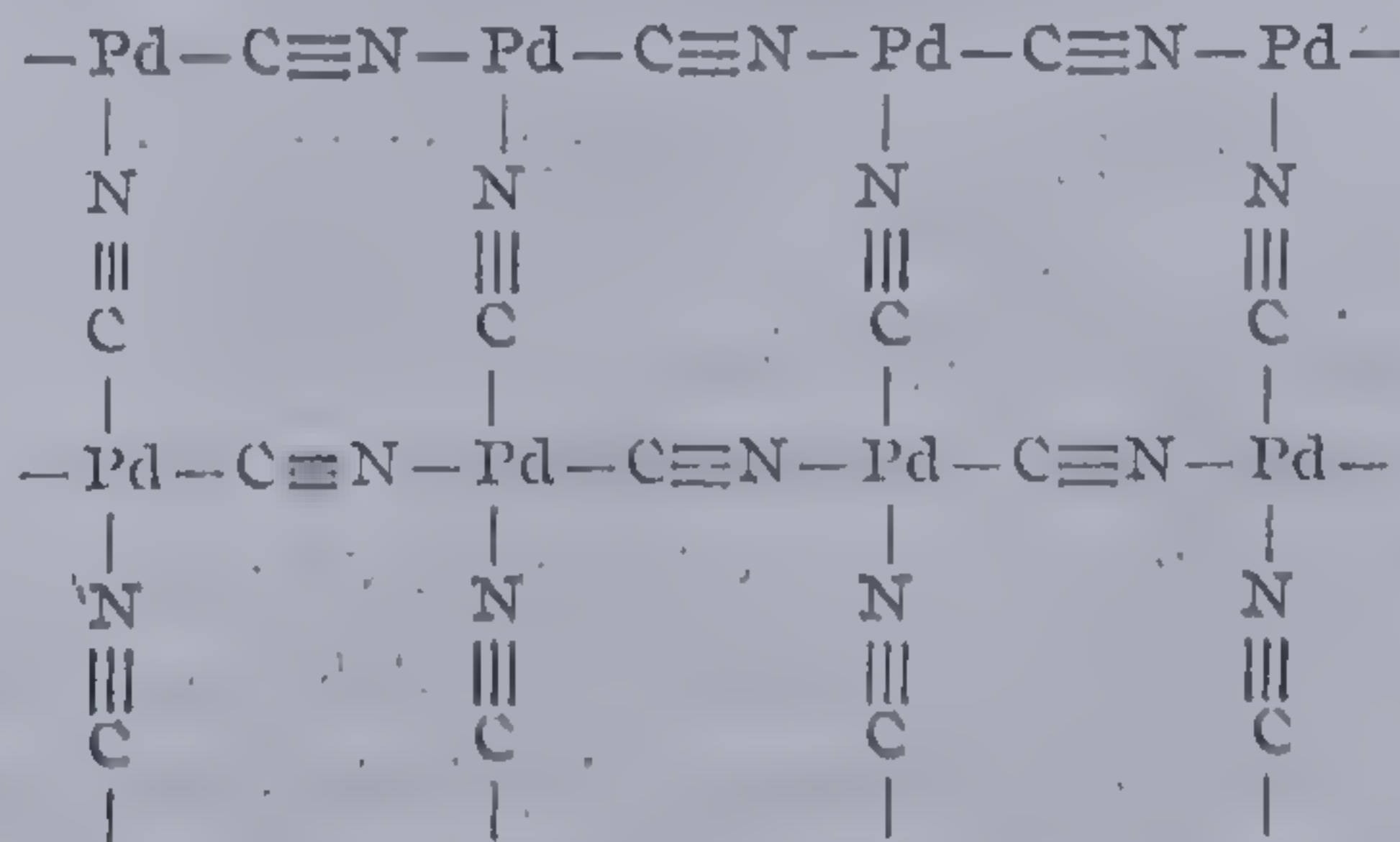
Cobaltul prezintă în principal polimeri de coordinație elementorganici, utilizând diferite *tetracetone*.

După părerea unor autori oxidul de nichel ar fi tot un compus macromolecular.

*Clorura de paladiu*, se prezintă sub formă de benzi infinite:



sau *cianurile* sale *complexe* sînt considerate polimeri reticulari cu structura [102]:



Pentru paladiu se mai indică de asemenea și capacitatea de a complexa cu tetracetone conducînd la polimeri de coordinație.



## Bibliografie

- [1] H. N. Stokes J. Am. Chem. Soc. 17, 275, 1895; 18, 629, 1896; 19, 782, 1897
- [2] M. L. Huggins J. Chem. Physics 9, 440, 1941; 46, 1, 1942
- [3] M. L. Huggins Ind. Engng. Chem. 35, 216, 1943
- [4] M. L. Huggins Ann. N.Y. Acad. Sc. 45, 1, 1942
- [5] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 64, 1712, 1942
- [6] J. R. Van Vazer Himia i tehnologia polimerov, 7, 27, 1965
- [7] A. B. Burg Himia i tehnologia polimerov, 7, 30, 1965
- [8] V. V. Korșak Progrese în chimia polimerilor Ed. șt. București 1968
- [9] F. G. R. Gimblett Inorganic Polymer Chemistry London, Butterworths, 1963
- [10] P. J. Flory Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press, N.Y. 1953
- [11] L. Pauling The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. Cornell University Press Ithaca, N.Y. 1960
- [12] L. T. Cottrell The strength of the chemical Bonds. Butterworth Sci. Publ. London. 1958.
- [13] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953
- [14] H. Hartmann Theorie der chemischen Bindung auf Quanten theoretischen Grundlagen, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954
- [15] H. O. Pritchard, H. A. Skinner Chem. Rev., 55, 748, 1955
- [16] R. Steinman Thesis University of Illinois (1942) citat în [9]
- [17] J. E. Proctor Thesis University of London, 1958 citat în [9]
- [18] E. Thilo, H. Z. Grunze Z. anorg. Chem. 281, 262, 1955
- [19] E. Thilo, I. Plaetschke Z. anorg. Chem. 260, 297, 1949
- [20] E. Thilo, I. Kolditz, Z. anorg. Chem. 278, 122, 1955
- [21] K. Dornberger-Schiff, F. Liban, E. Thilo Acta Cryst. Comb. S, 752, 1955
- [22] J. Tollyday Nature, 182, 1012, 1958
- [23] A. G. Rēpa J. Prikl. Himii 27, 1184, 1954
- [24] H. A. Lehman, H. J. Papenfuss Z. anorg. Chem. 298, 130, 1959
- [25] E. Carrière, H. Guiter, F. Thubert Bull. Soc. Chim. Fr. 796, 1949
- [26] S. Kato, T. Yamauki J. Jap. Ceram. Soc. (Ass) 51, 465, 543, 640, 1943; 52, 11, 47, 1944
- [27] I. Fridman J. Am. Chem. Soc. 72, 4570, 1950



- [28] K. D. Ashley, W. B. Jones Ind. Engng. Chem. 44, 2857, 1952
- [29] E. R. Schaw, J. F. Corwin, J. W. Edwards J. Am. Chem. Soc. 80, 1536, 1958
- [30] E. Stiasny, O. Grimm Collegium, Haltingen 691, 505, 1927; 694, 49 1928 citat în [9]
- [31] D. C. Bradley *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersci. Publish. vol. II, NY 1960
- [32] O. Schmitz-Dumont, F. Fuchtenbusch Z. anorg. Chem. 284, 278, 1957
- [33] O. Schmitz-Dumont, G. Fischer Chem. Ing. Tech. 10, 528, 1958
- [34] G. Gee Trans. Faraday Soc. 48, 515, 1952
- [35] A. V. Tobolsky, A. J. Eisenberg J. Am. Chem. Soc. 81, 780, 1959
- [36] D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 78, 3279, 1956
- [37] P. D. Barlett, G. J. Meguerian J. Am. Chem. Soc. 78, 3710, 1956
- [38] M. Schmidt Z. anorg. Chem. 289, 158, 1957
- [39] M. Schmidt, H. Dersin Z. Naturf. 14 b, 735, 1959
- [40] F. Patat, F. Kollinsky Makromol. Chem. 86, 718, 1955
- [41] F. Patat, M. Frömbing, Mh. Chem. 86, 718, 1955
- [42] F. G. R. Gimblett Trans. Plast. Inst. 28, 65, 1960
- [43] J. O. Koneckny, C. M. Douglas J. Polymer Sci. 36, 195, 1959
- [44] J. O. Koneckny, C. M. Douglas, M. V. Gray J. Polymer Sci. 42, 383, 1960
- [45] F. G. R. Gimblett J. Polymer Sci. 60, 29, 1962
- [46] H. Braeken Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Forh. II 1929 Medd. 48, 169, 1930. c.a. 24, 5559, 1930
- [47] C. D. West Z. Krist. 88, 173, 1934; 90, 555, 1935
- [48] G. S. Jdanov, E. A. Sugam J. fiz. himii 20, 253, 1945
- [49] I. Lindqvist Acta cryst. 10, 29, 1957
- [50] D. T. Cromer J. Phys. Chem. 61, 1388, 1957
- [51] C. Brink, A. E. van Arkel Acta cryst. 5, 506, 1952
- [52] C. Brink, H. A. S. Kroese Acta cryst. 5, 433, 1952
- [53] C. Brink, C. H. Mac. Gillavny Acta cryst. 2, 158, 1949
- [54] P. Y. Fischer, N. E. Taylor, M. M. Harding J. Chem. Soc. 2303, 1960
- [55] F. G. A. Stone *Inorganic Polymers* Acad. Press, New-York-London, 1962
- [56] R. Kulakov Wisconsin Engng. 60, 18, 19, 56 citat în [8]
- [57] K. Honjo J. Phys. Soc. Jap. 8, 776, 1953



- [58] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza elemento — organiceskih pollmerov*. Izd. Nauka, Moskva, 1966
- [59] E. Wiberg, O. Stecher Ber. 75, 2003, 1943
- [60] A. F. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger J. Am. Chem. Soc. 69, 1199, 1947
- [61] E. Wiberg, A. May. Z. Naturforsch. 10b, 229, 1955
- [62] I. A. Kohn, O. G. Gotter, R. A. Potter Am. Mineralogist 41, 355, 1956
- [63] H. O. Douglas Jr. Yale Scient. Mah. 27, 12, 32, 36, 1956
- [64] E. Wiberg, M. Schmidt Z. Naturforsch. 76, 577, 1953
- [65] P. Debye, P. Scherer Physik Z. 17, 277, 1916
- [66] O. Hassel, H. Mark Phys. Z. 25, 317, 1924
- [67] A. W. Morrisson Research 6, 29, 1953
- [68] A. E. Tyrrell Gas. Serv. 32, 254, 1953
- [69] V. V. Korşak, V. Y. Kasatocikin, A. M. Sladkov, I. N. Kudreavţev, K. Usinbaev D.A.N., SSSR 136,1342, 1961
- [70] H. Akamatu, H. Inokuchi, H. Takashi, Y. Matsunaga Bull. Chem. Soc. Japan 29, 574, 1956
- [71] K. Midsuhima Tokai Technol. J. 17, 1, 1956
- [72] S. Otani J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. 59, 24, 1956
- [73] K. H. Meyer Z. Angew. Chem. 41, 944, 1928
- [74] J. H. de Boer, A. B. C. van Doorn Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch. B. 57, 181, 1954.
- [75] G. A. Bothomley, J. C. Blackman Nature, 171, 620, 1953
- [76] G. Schott, W. Herrman, E. Hirschmann Angew. Chem. 68, 213, 1956
- [77] G. Schott, E. Hirschmann-Z. Anorg. allg. Chem. 288, 1, 9, 1956
- [78] B. O. Hassel Z. Anorg. allg. Chem. 160, 152, 1927
- [79] P. Royen, R. Schwartz Z. Anorg. allg. Chem. 215, 295, 1933
- [80] A. Klemens Z. Elektrochem. 40, 488, 1934
- [81] R. N. Smith, D. A. Joung, E. N. Smith, C. C. Carter Inorg. Chem. 2, 829, 1963
- [82] E. Thiede, M. Thimann Ber. 59, 1703, 1926
- [83] E. Zintl, K. Loosen Z. phys. A 174, 301, 1935
- [84] E. Friderich, L. Sittig Z. Anorg. Chem. allg. Chem. 143, 293, 1925
- [85] L. Coes Jr. Science 118, 131, 1953
- [86] M. Goehring, K. Niedenzee, I. Sombeth Ber. 89, 1774, 1946; 90, 151, 232, 1957
- [87] R. G. A. Otto, L. P. Andereth J. Am. Chem. Soc. 80, 58, 1958
- [88] L. Kolditz Chem. Ges. in der DDR 5, 10, 145, 1958
- [89] M. Y. Beurger, S. B. Hendricks Z. Kryst. 98, 1, 1937



- [90] M. Goehring Quart. Revs. 10, 437, 1956
- [91] M. Goehring, D. Voigt Naturwiss. 40, 483, 1953
- [92] M. Goehring *Ergebnisse und Probleme der Schwefelstickstoffverbindungen Sc. Chim.* Akad. Verlag, Berlin 1957
- [93] G. Hagg Z. Phys. Chem. 18, 206, 1932 citat în [8]
- [94] H. Gerding Naturwiss. 25, 251, 1937
- [95] W. Wanagat, J. Rademachers, R. Schwarz Z. Anorg. allg. Chem. 286, 81, 180, 1956
- [96] I. Flahaut, M. Guittard C.r. 243, 1769, 1956
- [97] M. Picon, M. Patric C.r. 243, 2046, 1956
- [98] M. Picon, I. Flahaut C.r. 243, 2047, 1956
- [99] T. S. Piper, G. Wilkinson J. Am. Chem. Soc. 78, 900, 1956
- [100] A. Magneli Acta Chem. Scand. 11, 28, 1957
- [101] L. Pauling *Priroda himičeskoj sveazi*. Moskva-Leningrad Goshimizdat 125, 147



Partea a doua

**SINTEZA  
COMPUȘILOR  
MACROMOLECULARI  
ELEMENTORGANICI**



Chimia compușilor macromoleculari elementorganici se dezvoltă impetuos la limitele chimiei organice și anorganice, urmărind stabilirea legităților sintezei și transformărilor chimice ale acestor compuși, dotați de cele mai multe ori cu proprietăți neîntâlnite la polimerii organici.

În adevăr, după cum s-a subliniat deja, numeroase domenii ale tehnicii, reclamă cu necesitate materiale care prezintă o deosebită rezistență mecanică, termostabilitate ridicată, proprietăți electroizolante care să se mențină în condiții speciale de lucru, de conductibilitate electrică și magnetică, ceea ce a făcut, ca în dezvoltarea sa, chimia macromoleculară să nu se mai poată limita la așa numitele elemente organogene — carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, diferiți halogeni, — ci să apeleze în acest scop la toate elementele sistemului periodic.

Siliciul a fost primul solicitat. La începutul dezvoltării acestui domeniu s-a presupus, că datorită vecinătății sale cu carbonul, în sistemul periodic, se va putea întemeia o nouă ramură, de proporțiile chimiei organice, însă curînd s-a constatat că spre deosebire de carbon, înlanțuirile de siliciu sînt mult mai instabile și interesul pentru combinațiile sale macromoleculare a înregistrat un regres momentan. Ulterior, pentru a evita instabilitatea lanțurilor de siliciu s-a trecut la sinteza macromoleculelor, pe schelete catenare constînd din alternarea acestuia cu oxigenul. Astfel în perioada 1937—1941, a apărut o nouă clasă de compuși macromoleculari, denumiți *organo-siloxani* [1—5].

*Polimerii elementorganici* de acest tip se caracterizează prin lanțuri principale de  $\text{—Si—O—}$  încadrate de radicali organici, manifestînd din acest motiv caracter mixt — organic și anorganic. S-au obținut spre exemplu în acest cadru *siliconii*, aparținînd uneia dintre ramurile cele mai noi ale chimiei moderne, cu multiple utilizări, care se situează în domeniul cuprins între combinațiile total alchilate ale siliciului (organo-silicice) în care predomină partea organică și silicații propriu-ziși care aduc elementul anorganic.

Rezultă clar că siliconii vor prezenta un caracter anorganic cu atît mai pronunțat, cu cît partea lor organică este mai redusă cantitativ. Deci acest caracter va fi cel mai accentuat la siliconii conținînd radicalii cei mai săraci



în atomi de carbon. Astfel rezistența și stabilitatea la temperatură, unele dintre cele mai bune proprietăți ale lor, sînt maxime la *metilsiliconi* și cresc la cei conținînd radicali organici superiori metilului.

Ulterior s-au dezvoltat și în prezent își găsesc diverse aplicații o varietate mare de polimeri elementorganici. Alături de cei silico-organici pot fi menționați compuși macromoleculari pe bază de esteri ai acidului ortotitanic, *poli(clorură de fosfonitril)*, polichelați ai diferitelor metale, etc. S-au ridicat în fața acestui domeniu serioase probleme teoretice.

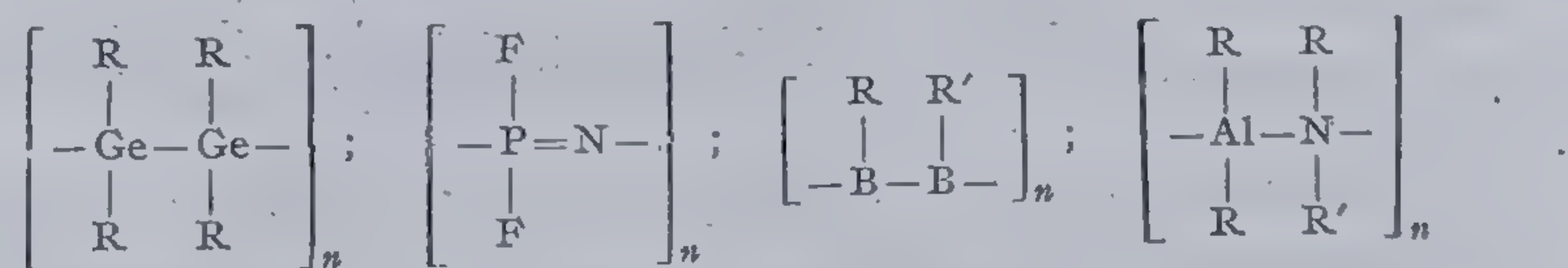
Sînt insuficient elucidate principiile generale ce stau la baza formării moleculelor constituite din lanțuri anorganice ale diferitelor elemente. Mai este cunoscut faptul că la formarea *poli(organosiloxanilor)* apar întotdeauna combinații ciclice care servesc drept „monomeri” în sinteza compușilor macromoleculari. Pe de altă parte se știe că pînă în prezent nu s-au obținut substanțe nesaturate de tip  $R_nE=ER_n$  care în urma unui proces de polimerizare să genereze, analog sintezei compușilor macromoleculari organici polimeri homo- și heterocatenari, produse cu masă moleculară ridicată [6—12].

Înainte de a trece la discutarea factorilor principali ce condiționează capacitatea elementelor de a genera molecule anorganice ciclice și catenare încadrate de radicali organici și grupe elementorganice, vom încerca definirea și caracterizarea generală a acestei clase de compuși macromoleculari.

Polimerii elementorganici pot prezenta structuri liniare, ramificate sau tridimensionale constituite din unități ce se repetă, conținînd alte elemente decît atomul de carbon. Într-o formă cu totul generală, acești compuși pot fi prezentați ca  $[-M-L-]_n$  în care  $n$  este un număr relativ mare, iar  $-M-L-$  este unitatea structurală.

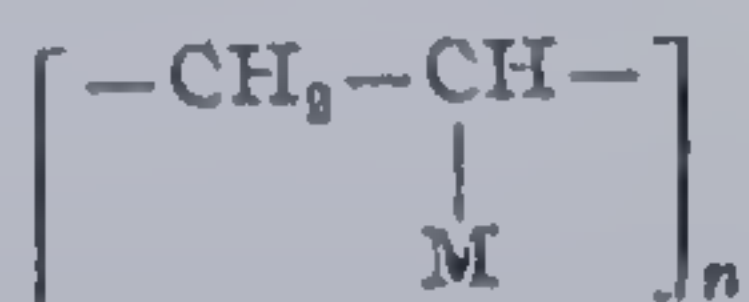
Legăturile  $-M-L-$  pot manifesta un caracter variabil de la predominant covalent la predominant ionic, incluzînd și posibilitatea de încatenare covalent-coordinativă.

Atomii M și L alcătuind lanțul de bază, pot fi diferiți sau de aceeași natură și conțin grupări laterale, de obicei organice [13]. Cîteva tipuri obișnuite sînt:



Acești polimeri pot fi *homo-* sau *heterocatenari*, după cum catena principală este alcătuită dintr-un singur element sau două sau mai multe elemente diferite (tabela 20).

O grupă importantă și numeroasă a polimerilor homocatenari este aceea conținînd compuși macromoleculari cu lanțuri principale C—C, celelalte elemente formînd substituenții laterali. Într-o prezentare generală aceștia s-ar putea scrie:



M—substituentul.



Tipuri de polimeri elementorganici homo- și heterocatenari [13]

Tabela 20

|   |  |
|---|--|
| <p style="text-align: center;"><i>Homocatenari</i></p> <p>Polimeri conținând un singur element în lanțul de bază:</p> $(-S-S-)_n; \left( \begin{array}{cc} R & R \\   &   \\ -Ge- & -Ge- \\   &   \\ R & R \end{array} \right)_n; \left( \begin{array}{cc} R & R \\   &   \\ -Si- & -Si- \\   &   \\ R & R \end{array} \right)_n; \left( -CH_2-\underset{\substack{  \\ M^*}}{CH}- \right)_n$   |  |
| <p style="text-align: center;"><i>Heterocatenari</i></p> <p>Polimeri conținând două elemente în lanțul de bază:</p> $\left( \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ R \end{array} \right)_n; \left( \begin{array}{c} R \\   \\ -P=N- \\   \\ R \end{array} \right)_n; \left[ \begin{array}{c} Al-O- \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad O \\   \quad   \\ H_3C-C \quad C-CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\   \\ H_2 \end{array} \right]$  |  |
| <p>Polimeri conținând 3 sau mai multe elemente în lanțul de bază:</p> $\left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ R \end{array} \right]_n \diagdown \diagup \left[ \begin{array}{c} OSiR' \\   \\ -Ti-O- \\   \\ OSiR' \end{array} \right]_m; \left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ R \end{array} \right]_n \diagdown \diagup \left[ \begin{array}{c} OR' \\   \\ -Al-O- \\   \\ R \end{array} \right]_m$ $\left[ \begin{array}{c} OH \quad R \quad R' \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ Cr-O-P-O \\   \quad \diagdown \quad \diagup \\ O \quad O-P-O \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ R \quad R' \end{array} \right]_n; \left\{ \left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ R \end{array} \right]_x - \left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Al-O- \\   \\ O \end{array} \right]_y - \left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ O \end{array} \right]_z - Fe-O- \right\}_n$ |  |

\* M-element

Alți polimeri elementorganici homocatenari sînt cei de tipul  $-M-$ , cei  
 $\begin{array}{c} R \\ | \\ -M- \end{array}$   
 mai cunoscuți fiind ai siliciului, germaniului, staniului, azotului, fosforului, arseniului, stibiului, sulfului, caracterizați în genere ca substanțe nestabile și cu masă moleculară redusă.  
 A doua grupă importantă este cea a combinațiilor macromoleculare elementorganice heterocatenare, a căror formă generală a fost deja exprimată:  $[-M-L-]_n$ . Aceasta este mai numeroasă și include majoritatea combinațiilor elementorganice cunoscute astăzi.



Toate elementele capabile într-un fel sau altul să ia parte la formarea macromoleculelor se pot împărți în două mari categorii: prima conține acele elemente ce participă la formarea lanțului principal, a doua pe cele ce încadrează catena. Primele sînt polivalente și alcătuiesc catenele macromoleculare, legîndu-se unele de altele, cu alte elemente, sau cu grupe de elemente.

Deși pare posibil un număr enorm de combinații, cele capabile să conducă la compuși macromoleculari cu lanțuri anorganice sînt doar cîteva. Oxigenul, azotul sînt elementele cele mai obișnuite (L), alături de o serie de liganzi complecși organici ce stau la baza polimerilor de coordinație, care oferă posibilitatea încatenării cu cele de tip M, care la rîndul lor sînt de asemenea limitate ca număr: Si, B, Ti și Al sînt cele mai frecvent întîlnite. Tabela 21 conține combinații de elemente cel mai frecvent întîlnite ce stau la baza polimerilor de tip  $[-M-L-]_n$ .

Tabela 21

Combinații de elemente ce generează polimeri de tip  $(-M-L-)_n$  [13]

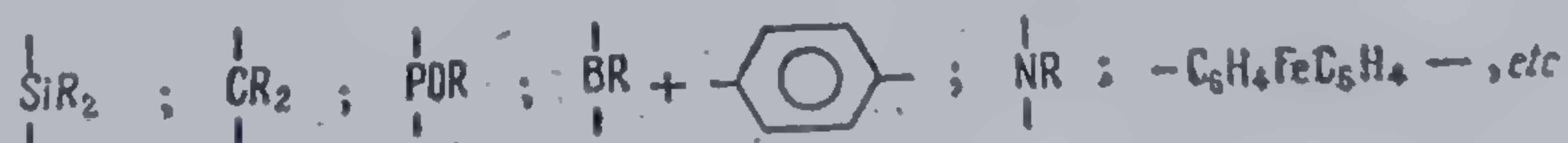
|  |    | L |       |   |               |
|--|----|---|-------|---|---------------|
|  |    | M | O     | N | Alte elemente |
| Grupa III  | B  |   | $+^1$ | + | P             |
|  | Al | + | +     | + |               |
| Grupa IV   | Si | + | +     | + |               |
|  | Ge | + | +     |   |               |
|  | Sn |   | +     |   |               |
|  | Pb |   | +     |   |               |
| Grupa V  | P  | + | +     | + | B             |
|  | As | + | +     | + |               |
|  | Sb | + | +     | + |               |
| Grupa VI   | S  | + | +     | + |               |
|  | Se | + | +     | + |               |
|  | Te | + | +     | + |               |
| Metalele de tranziție care formează alcoxizi polimeri și carboxilați |    |   | +     |   |               |

<sup>1</sup> Combinațiile elementare menționate

<sup>2</sup>  $M=L$  — se formează polimeri homocatenari de tip  $(-M-M-)_n$

Elementele care încadrează catena macromoleculei sînt monovalente. Printre acestea se numără: hidrogenul, fluorul, clorul, bromul, iodul, etc.

De asemenea grupările care participă la alcătuirea polimerilor elementorganici se pot împărți în grupe ce intră în constituția catenei principale și grupe ce-o încadrează. Din prima categorie fac parte:



și din cea de a doua:





## CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ELEMENTORGANICI

Căile ce conduc la obținerea compușilor macromoleculari cu lanțuri anorganice sînt numeroase, pe de o parte, datorită numărului mare de elemente ce pot fi utilizate în acest scop, iar pe de altă parte datorită diversității legăturilor chimice ce pot rezulta la obținerea lor. În formarea acestor compuși două tipuri de legături chimice joacă un rol important: cel covalent și cel coordinativ.

S-a constatat că în procesul de sinteză a polimerilor anorganici ciclici sau catenari, încadrați cu radicali organici sau grupe elementorganice, combinațiile homociclice nu îndeplinesc un rol important, iar polimerii homocatenari obținuți nu se caracterizează prin grade de polimerizare ridicate. Capacitatea carbonului de a forma combinații homociclice sau homocatenare stabile îl diferențiază esențial de celelalte elemente și chiar de metaloidele din aceeași grupă a sistemului periodic.

Cercetînd valorile energiilor de legătură pentru o serie de elemente se constată că energia legăturii C—C este mai mare decît cea M—M, pentru alte elemente, iar pe de altă parte prima este mai inertă decît cea de a doua (tabela 22).

Energia legăturii M—M, kcal/mol [12]

Tabela 22

| Legătura | Energia de legătură |      |      | Legătura | Energia de legătură |      |      |
|----------|---------------------|------|------|----------|---------------------|------|------|
|          | [14]                | [15] | [16] |          | [14]                | [15] | [16] |
| C—C      | 83,1                | 66,2 | 64   | As—As    | 32,1                | 35   | 38   |
| Si—Si    | 42,2                | 45   | 50   | Sb—Sb    | 30,2                | 29   | 34   |
| Ge—Ge    | 37,6                | 45   | 40   | S—S      | 50,9                | 54   | 50   |
| N—N      | 38,4                | 21   | 32   | Se—Se    | 44,0                | 41   | 42   |

Carbonul formează diferite tipuri de molecule înlănțuite — liniare, ramificate, reticulate, ciclice, în timp ce, pentru alte elemente (atît metale cît și metaloide) formarea macromoleculelor homocatenare nu este caracteristică. Se cunosc doar lanțuri scurte avînd la bază legături M—M.

Spre exemplu, cea mai lungă macromoleculă de siliciu cunoscută este cea în care se încatenează prin legături directe 25 atomi de siliciu ( $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ ); de obicei sînt mai scurte, ca:  $\text{Si}_{10}\text{F}_{11}$ ,  $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ , sau dacă intervin și radicali organici  $\text{Si}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{CH}_3)_4$  [12]. Încercări de a realiza polimer



elementorganici homocatenari cu ajutorul altor elemente au condus de fiecare dată la obținerea unor lanțuri de lungimi nesatisfăcătoare. În cadrul polimerilor elementorganici heterocatenari posibilitățile sînt mult mai largi, chiar comparativ cu chimia carbonului, dar totuși limitate de capacitatea elementelor de a forma prin interacțiune reciprocă molecule ciclice sau catenare. Această capacitate este determinată de particularitățile lor structurale, determinate în principal de aranjamentul electronic. Un rol esențial îl îndeplinesc în acest sens electronegativitatea elementelor și hibridizarea electronică a atomilor.

În scara electronegativității (tabela 23), atomul de carbon ocupă o poziție intermediară, între elementul cu electronegativitate maximă — fluorul ( $X_F = 4,0$ ) și cel cu electropozitivitate maximă Cs ( $X_{Cs} = 0,8$ ), ceea ce determină capacitatea sa de a da relativ cu aceeași ușurință atît ioni pozitivi cît și negativi, de a fi puțin expus atît atacului electrofili cît și nucleofil, încatenările sale caracterizîndu-se din acest motiv, prin deosebită stabilitate comparativ cu a celorlalte elemente.

Tabela permite o concluzie mai generală și anume că elementele cu electronegativitate superioară carbonului, generează homocatene sau cicluri mai puțin stabile, datorită tendinței lor electronacceptoare mai accentuate; dar și în cazul invers, pentru elementele care au electronegativități inferioare, celei caracteristice atomului de carbon, stabilitatea lanțului M—M, se reduce de asemenea, de această dată ca urmare a tendinței electronodonoare crescute a elementului. Astfel legăturile B—B, Si—Si, P—P, As—As, Ge—Ge, se oxidează ușor și sînt mai instabile decît legătura C—C.

Stabilitatea legăturilor dintre elemente, avînd electronegativități superioare sau inferioare carbonului, este determinată în principal de posibilitatea compensării celor două tendințe contradictorii caracteristice elementului constituent al lanțului — de a accepta sau dona electroni.

Comparînd valorile medii ale electronegativităților specifice perechilor de elemente —M—L—, conlucrînd la alcătuirea lanțului, rezultă că pentru cele mai numeroase dintre ele acestea se apropie de electronegativitatea atomului de carbon. I. H a i d u c [17, 18] arată că heterociclurile și polimerii anorganici, încadrați de grupe organice, formate prin asemenea succesiuni (—M—L—), prezintă valori medii ale electronegativității cuprinse în intervalul 0,35—0,40 unități din electronegativitatea carbonului. Este cazul caracteristic al următoarelor perechi de elemente:

|     |        |        |      |        |      |        |
|-----|--------|--------|------|--------|------|--------|
| B—N | Al—N   | Si—N   | Ge—N | Ti—N   | Sn—N | (Pb—N) |
| B—O | Al—O   | Si—O   | Ge—O | Ti—O   | Sn—O | Pb—O   |
| B—S | (Al—S) | Si—S   | Ge—S | (Ti—S) | Sn—S | Pb—S   |
| P—N | As—N   | (Sb—N) | S—N  | Se—N   | —    | —      |
| P—O | As—O   | Sb—O   | —    | Se—O   | Mo—O | W—O    |
| P—S | As—S   | Sb—S   | S—S  | Se—S   | —    | —      |

Toate aceste perechi, cu excepția celor închise în paranteze, conform datelor din literatură, aparținînd lui K. A. A n d r i a n o v, F. G. A. S t o n e și I. H a i d u c [8, 9, 12, 18, 19] sînt capabile să formeze cicluri sau polimeri.



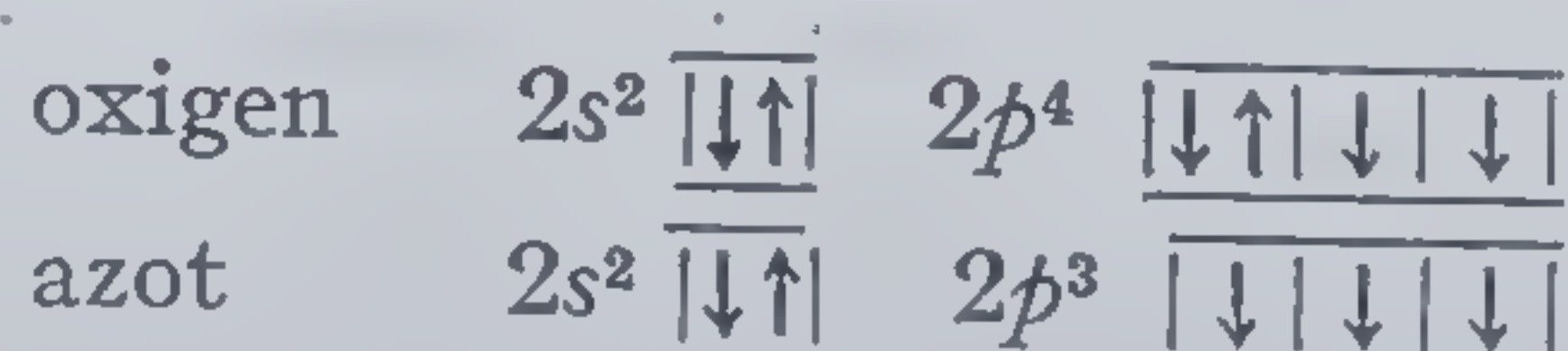




Alături de valoarea electronegativității, importantă pentru realizarea lanțurilor de tip  $[-M-L-]_n$ , este și hibridizarea norului electronic al elementului, deja amintită. Aceasta determină numărul și caracterul legăturilor chimice, prezența sau absența electronilor neîmperecheați, a orbitelor libere, numărul de coordinație al elementului. Acesta din urmă reprezentând numărul de atomi ai elementului L, capabil să se unească cu atomii M, este hotărât însă în mare măsură și de factorul steric, mai precis de raportul volumelor atomilor dați.

Ciclurile anorganice și lanțurile moleculare rezultă prin succesiunea a cel puțin două elemente de electronegativități diferite mai mari decât ale carbonului (oxigen, azot), mai mici ca ale acestuia — Pb, Ti, As, Sb sau apropiate S și Se, acest fapt influențând hotărâtor tipul legăturilor pe care le generează prin interacțiuni reciproce.

Astfel elementele electronegative — oxigenul și azotul, caracterizate prin următoarea structură a stratului electronic de valență:



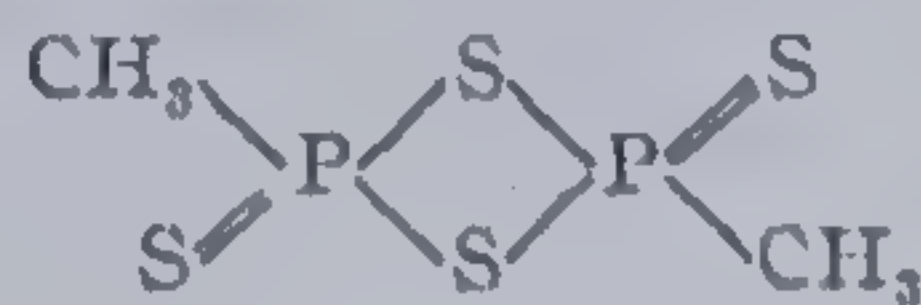
formează legături chimice cu ajutorul orbitalelor  $p$ , preferențial covalente și realizează între ele un unghi de  $90^\circ$ . În același timp ele păstrează perechi de electroni liberi, ceea ce le conferă capacitatea formării suplimentare a legăturilor de coordinație sau a delocalizărilor intramoleculare, utilizând orbitalele libere ale elementului cu care se leagă, manifestând de data aceasta o hibridizare parțială, care determină creșterea unghiului de valență peste  $90^\circ$ .

S-au constatat la heterociclurile anorganice, variații într-un domeniu larg ale unghiurilor de valență ale  $O<$  sau  $N<$  și anume între  $112^\circ \pm 4^\circ$  în trimetil borazol [20] și  $142,5^\circ$  în octametilciclotetrasiloxan [21] în cazul oxigenului sau de la  $91,7^\circ \pm 2^\circ$  în N-bis — (trimetilsilil) tetrametilciclodisilazan [22] la  $131^\circ$  în octaclorciclotetrafosfazen [23] și octametilciclotetrafosfazen [24] la azot, dovedind fie delocalizarea electronilor pari liberi sau, antrenarea lor în actul hibridizării parțiale cu orbitalele  $p$ , ale altor elemente.

Datorită capacității de a-și modifica unghiul de valență oxigenul, azotul și sulful prezintă posibilități mari de a forma și polimeri heterociclici și heterocatenari cu numeroase elemente de electronegativitate redusă.

Sulfur și seleniul, de electronegativitate comparabilă cu a carbonului se manifestă ca elemente bivalente, distribuția caracteristică a electronilor în stratul exterior fiind  $ns^2$  și  $np^6$ .

Ca și în cazul precedent și aceste elemente prezintă capacitatea de a-și modifica unghiul de valență, dar într-un mod particular. În stare bivalentă, valoarea unghiului acestor elemente atinge  $90^\circ$  ca în cazul  $H_2S$ , dar poate coborî la  $75^\circ$  în tetrametilciclodisililian, sau crește la  $107^\circ$  în octacicluri ( $S_8$ ). La sulf se constată o tendință accentuată de a-și micșora unghiul de valență sub  $90^\circ$  formând compuși ca:

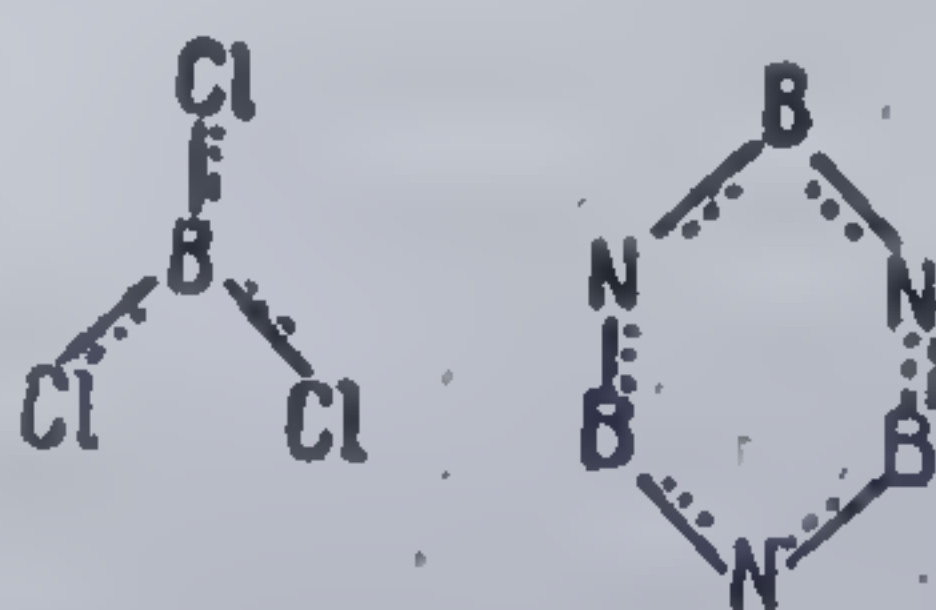




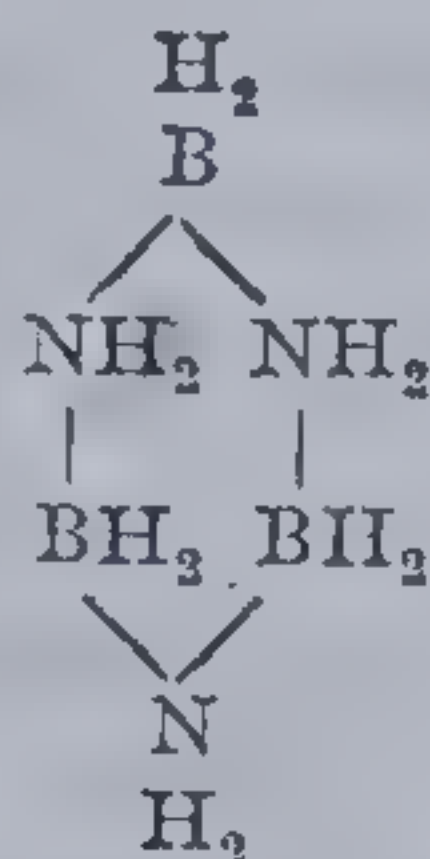
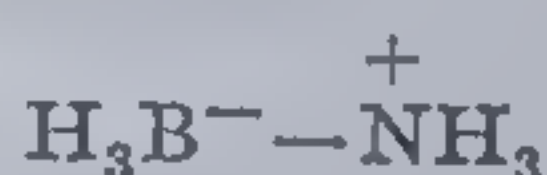
în care unghiul este  $84^\circ$  [25]. Aceeași tendință se observă și la ciclurile din patru termeni, care se formează însă cu condiția participării unor atomi de natura borului, siliciului, fosforului; nu se cunosc asemenea cicluri cu oxigen (excluzându-i pe cei de coordinație) și doar unul singur cu azotul —  $S_2N_2$ .

Vom examina în continuare succint, problema realizării hibridizării la elementele mai electropozitive decât carbonul, tot pe baza dispunerii lor relative în sistemul periodic al elementelor.

Atomii elementelor grupei III-a, se caracterizează în compușii lor prin hibridizări  $sp^2$  sau  $sp^3$ , rămânând o orbită  $p$  liberă care poate accepta perechi de electroni neparticipanți. În cazul borului aceasta se poate realiza pe două căi: fie prin delocalizarea în interiorul moleculei, a electronilor pari neparticipanți ai atomului, aparținând elementului cu care se unește, având ca rezultat formarea legăturilor  $\pi$  suplimentare:



sau a monomerilor de coordinație și a compușilor ciclici, favorizată de existența hibridizării  $sp^3$  însoțită de apariția legăturilor  $\sigma$  suplimentare, între bor și elementele legate de el:



Celelalte elemente ale grupei — aluminiul, galiul, indiul și taliul prezintă capacitate mai mare de utilizare a orbitalelor  $p$  libere, ceea ce determină capacitatea lor de a genera compuși în care numărul lor de coordinație este 4 sau chiar 6, atunci când se folosesc suplimentar și orbitale  $d$ , având ca rezultat formarea ciclurilor de coordinație și a lanțurilor macromoleculare care se întîlnesc în complecși sau polichelați.

Elementele aparținând grupei a IV-a posedă patru electroni liberi în norul electronic de valență. Analizînd compoziția acestei grupe se constată că atomul de carbon prezintă o serie de particularități. Astfel, în realizarea compușilor săi chimici se manifestă trei tipuri de hibridizare:  $sp^3$  — 4 legături, dispunere tetraedrică,  $sp^2$  — trei legături, dispunere triunghiulară + 1



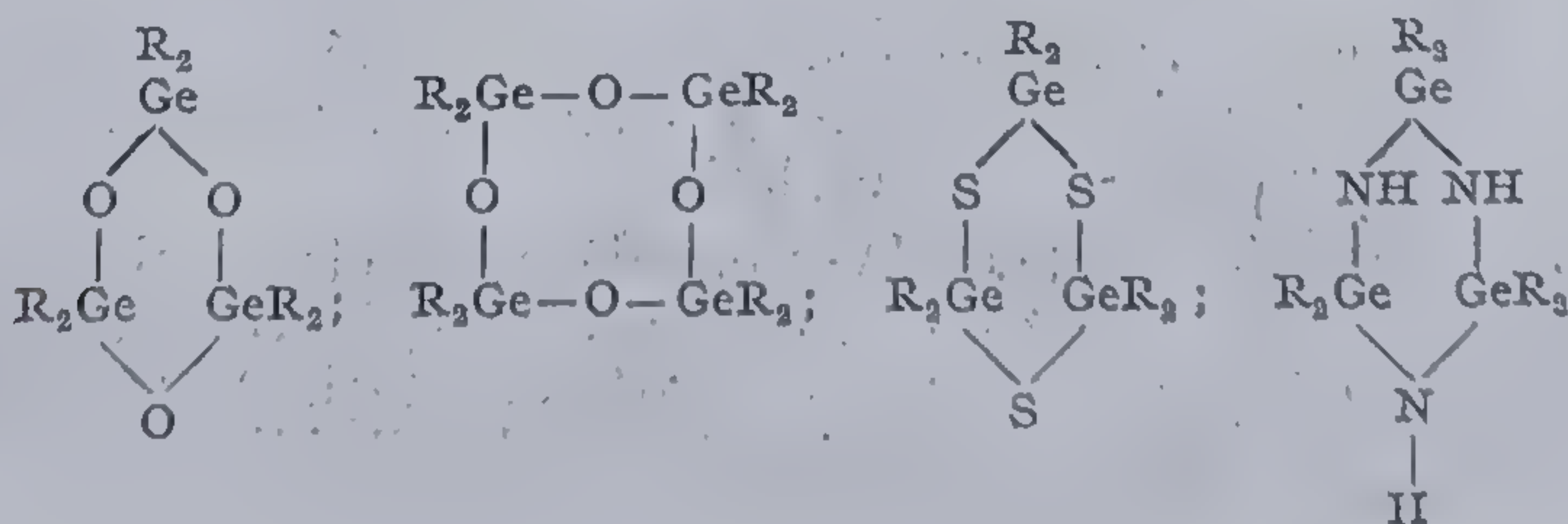
legătură  $\pi$ ,  $sp$  — 2 legături — dispunere liniară + 2 legături  $\pi$ . Carbonul nu posedă orbitale  $d$ , de unde rezultă că în compușii hibridi el folosește toți electronii de valență și toate orbitalele.

Celelalte elemente ale subgrupeii principale (Si, Ge, Sn, Pb), în aceeași stare de valență, prezintă o serie de caracteristici ce le diferențiază de carbon. Astfel posedă orbitale  $d$  libere, iar cei patru electroni de valență participă la hibridizarea  $sp^3$ , asigurând formă tetraedrică compușilor rezultați. Tendința formării legăturilor  $\pi$  este neînsemnată deci Si, Ge, Sn, Pb, nu vor forma monomeri stabili conținând duble legături de tip  $Si=E$ ;  $Ge=E$ ;  $Sn=E$ ;  $Pb=E$ , legăturile hibride  $sp$  și  $sp^2$  nefiindu-le caracteristice. Datorită instabilității compușilor hibridi de tip  $sp$  și  $sp^2$  formele de tipul  $R_2SiO$ ,  $R_2SiNR'$  și  $R_2SiS$  polimerizează [7, 8, 17, 19, 26].

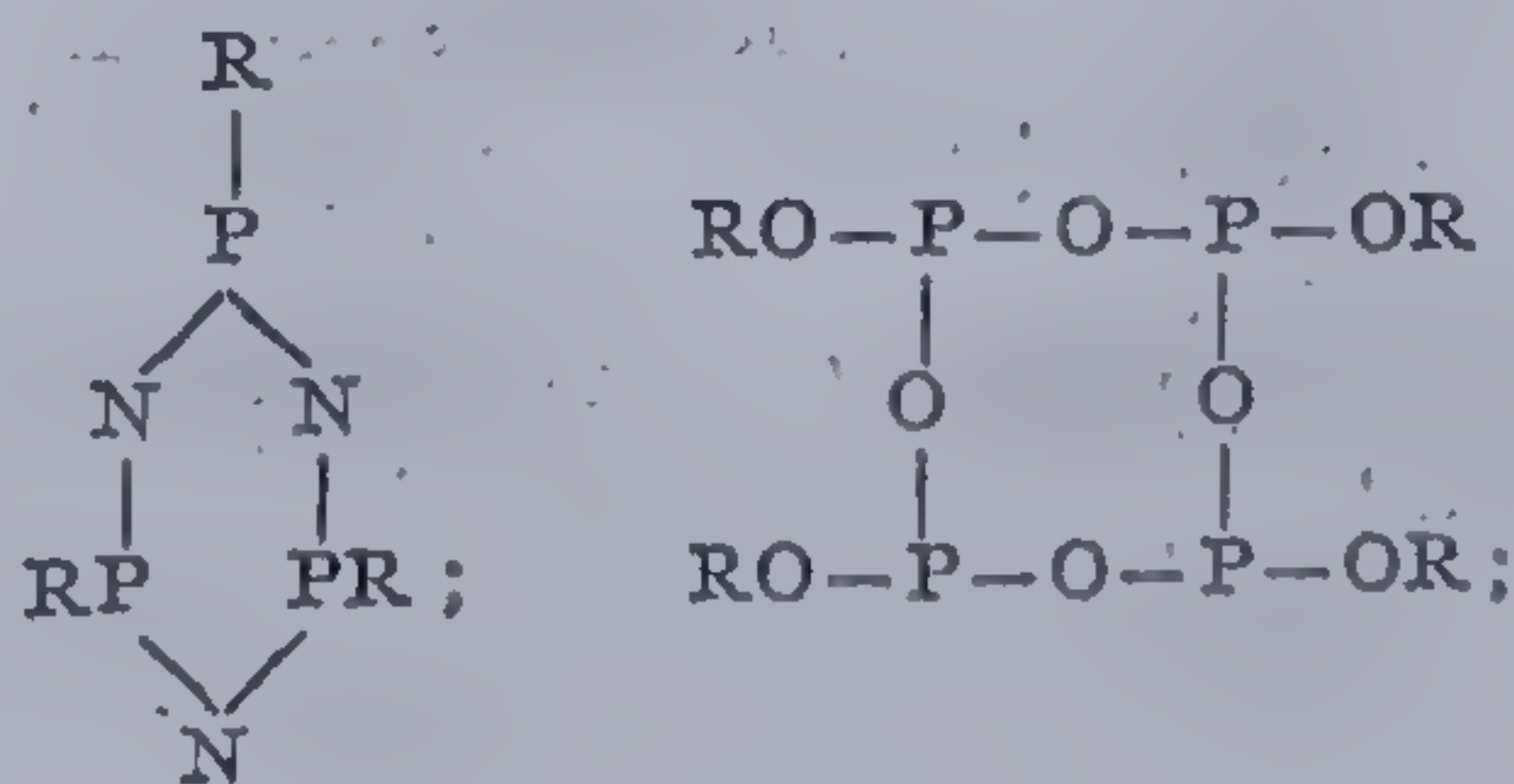
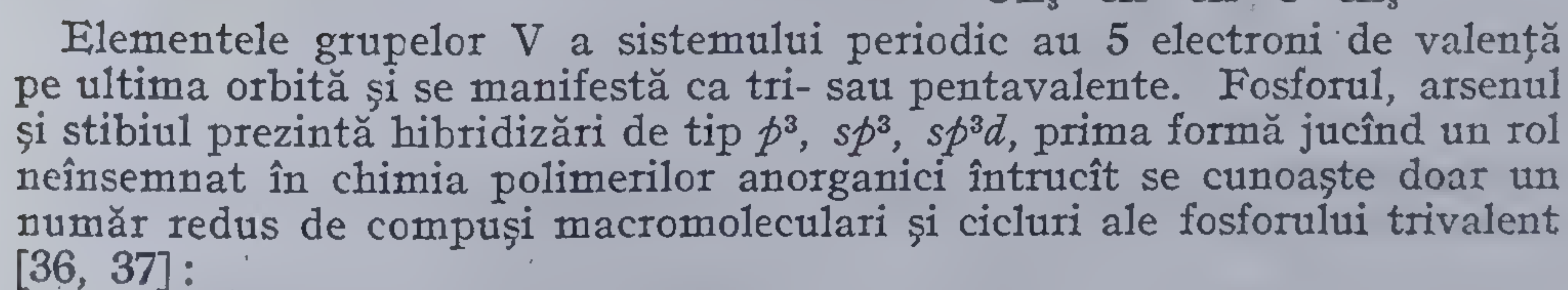
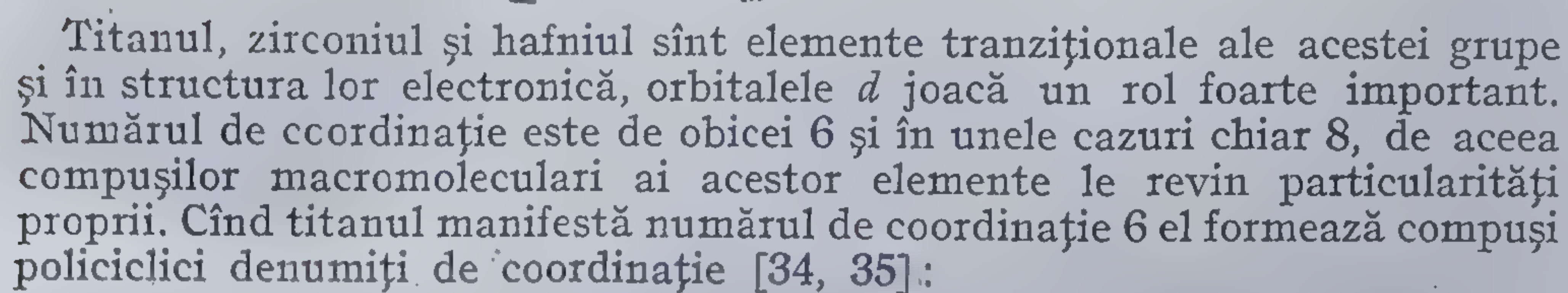
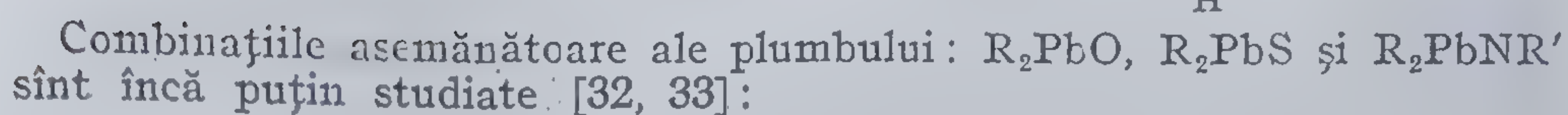
Pe de altă parte prezența a cinci orbitale  $d$  libere la siliciu principal ar permite formarea a încă 5 legături coordinative prin completarea cu perechi de electroni liberi ai altui element, dar acest fenomen este puternic condiționat steric. Astfel când dimensiunile elementului cu care interacționează sînt suficient de mici, este posibilă realizarea la siliciu a numărului de coordinație 6, ca în anionul  $SiF_6^{2-}$  sau în anumiți complecși ai  $SiF_4$  cu amine. Pe măsura creșterii dimensiunilor ligandului, numărul de coordinație al acestui element se micșorează astfel că ionul  $SiCl_6^-$  este instabil, iar analogul său cu bromul, practic inexistent. Dar siliciul manifestă numărul de coordinație 5 în complecșii intermediari [27] fapt deosebit de important pentru chimia ciclurilor și polimerilor care conțin acest element. În raport cu oxigenul, siliciul prezintă numărul de coordinație 4, dar în anumiți complecși, mai rar întîlniți acesta este 6 așa cum se întîmplă de exemplu în *acetilacetonatii complecși* [28].

Existența orbitalelor  $d$  libere la atomul de siliciu permite delocalizarea în interiorul moleculei a perechilor de electroni liberi de la atomii de oxigen, azot, clor legați de siliciu, avînd ca rezultat apariția legăturilor duble între asemenea perechi de elemente și îndeplinind un rol determinant în chimia polimerilor și a ciclurilor anorganice întrucît influențează stabilitatea termică a acestor compuși. Concluzii asemănătoare rezultă și pentru celelalte elemente — germaniu, staniu, plumb.

Compușii de tip  $R_2GeO$ ,  $R_2GeNR'$  sau  $R_2GeS$  nu prezintă monomeri ci așa cum îi caracterizează literatura de specialitate sînt polimeri cu grad redus de polimerizare. [29, 30]:

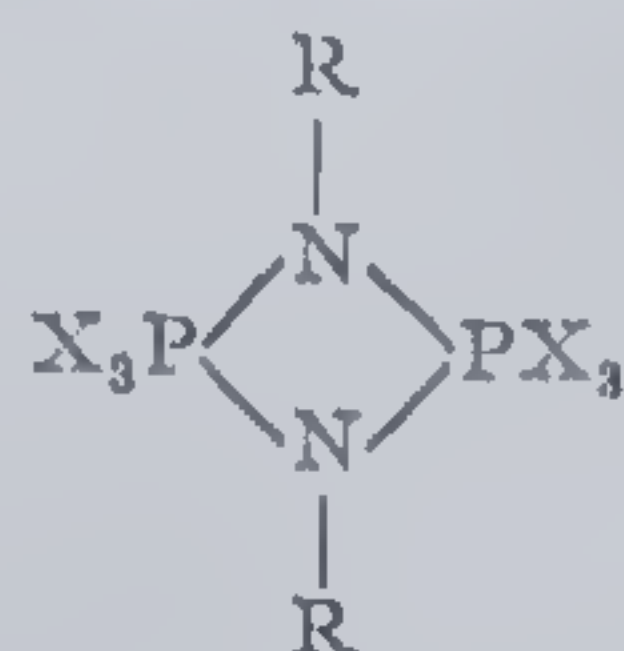




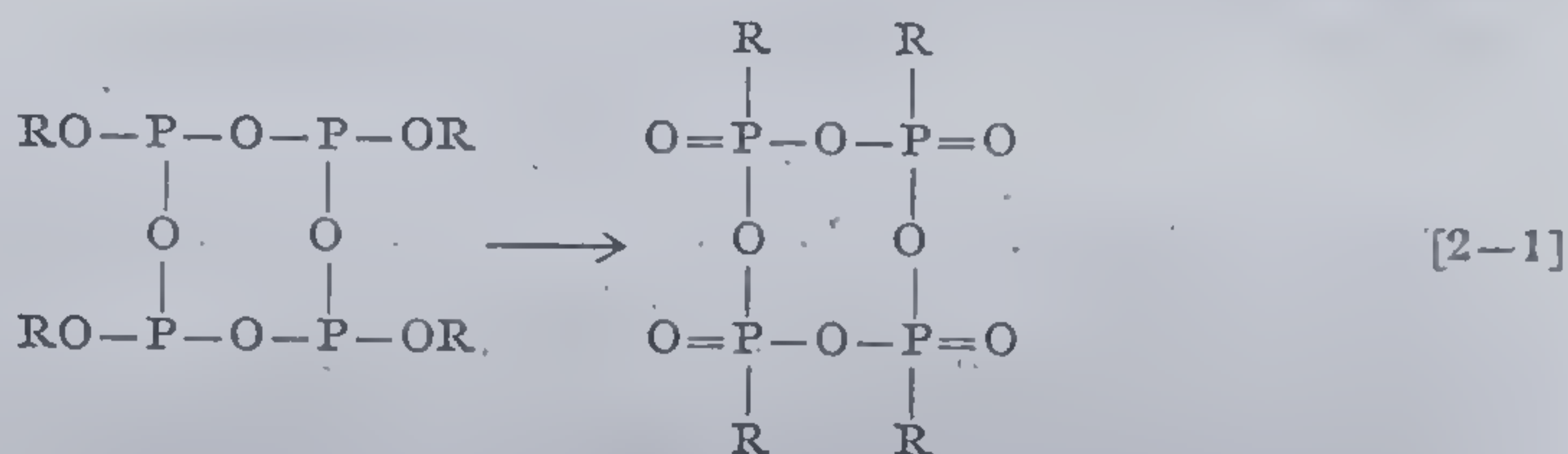




Starea hibridă  $sp^3d$  este de asemenea foarte rar întâlnită și cunoscută doar în unele combinații ciclice ale fosforului de tipul [38, 39]:

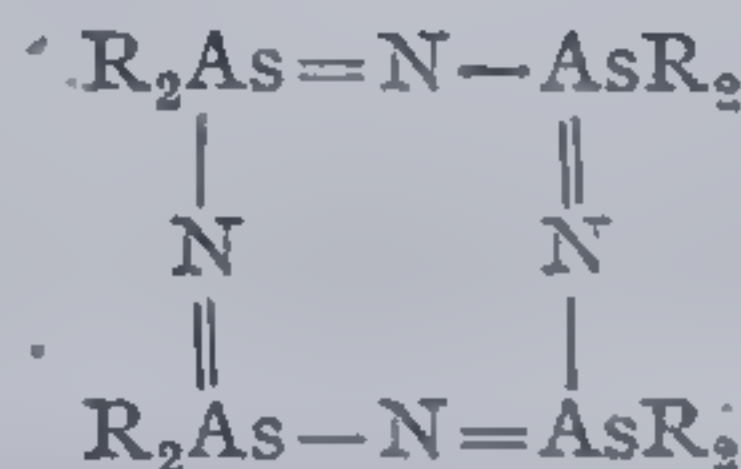
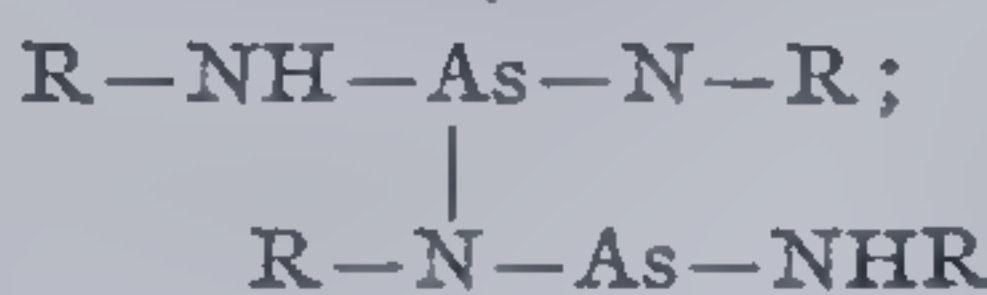
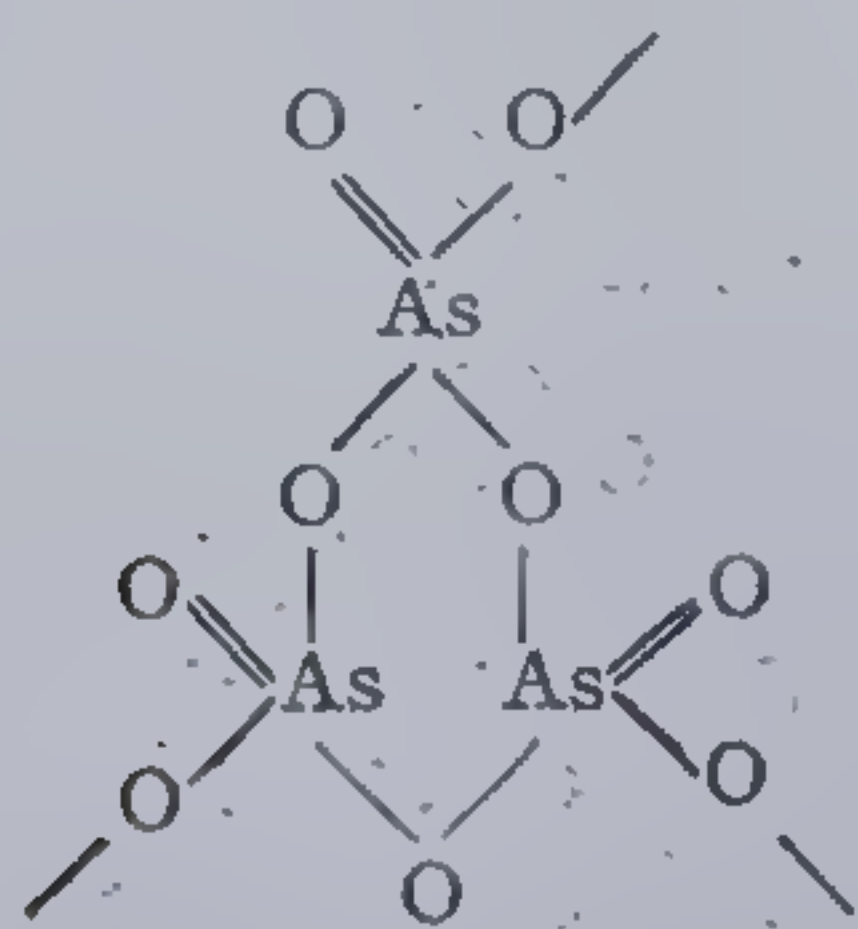


Cea mai caracteristică formă de hibridizare a fosforului este  $sp^3$ , corespunzându-i legături dispuse tetraedric. Ea implică patru electroni la formarea legăturilor, al cincilea fiind de proveniență  $d$ . Contribuie la constituirea unei duble legături. Stabilitatea mai pronunțată a formei hibride  $sp^3$ , comparativ cu  $p^3$  favorizează transpoziția A r b u z o v la atomul de fosfor:

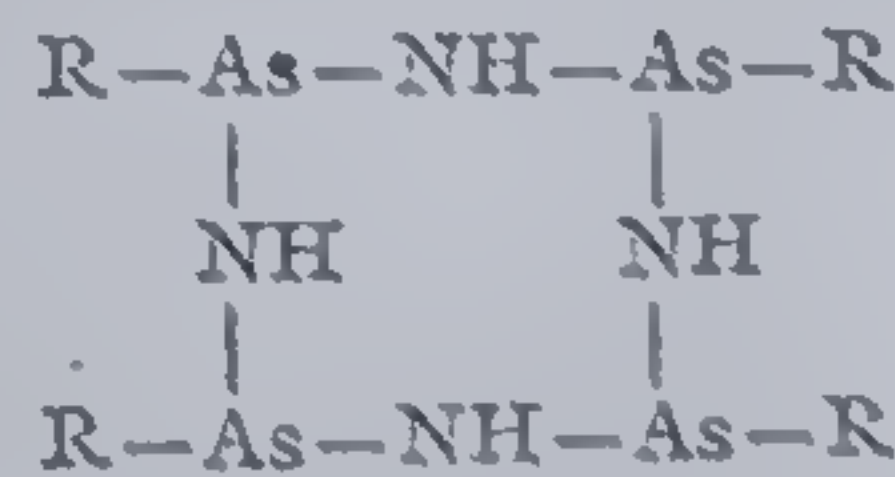
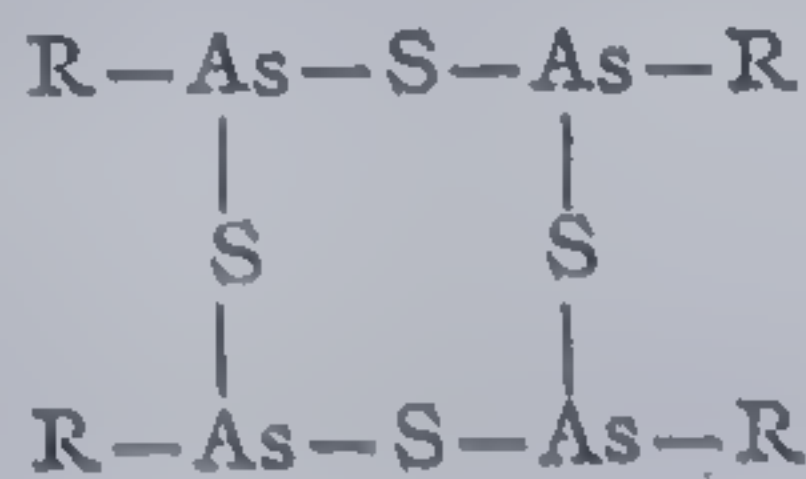
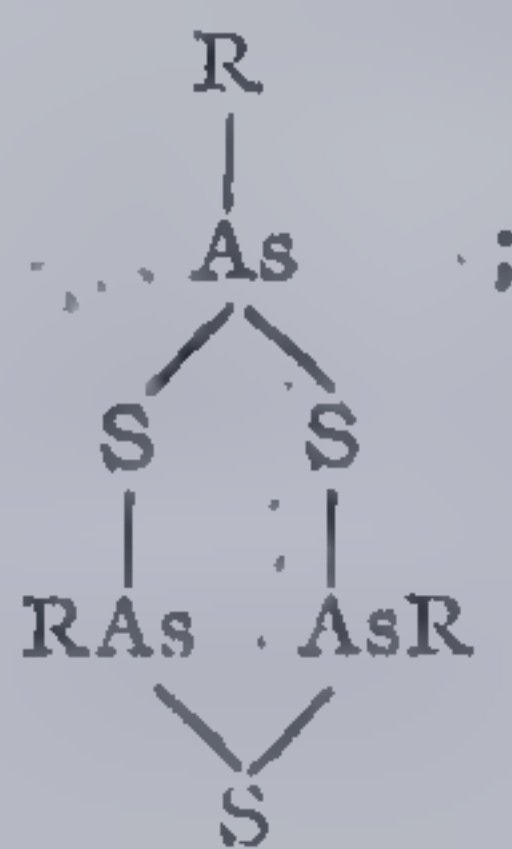
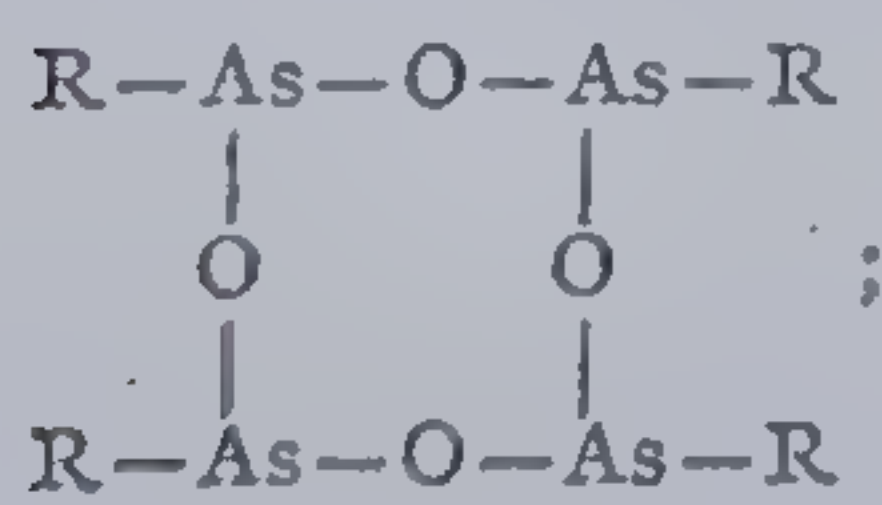


care are drept rezultat schimbarea stării de hibridizare.

Trecînd în continuare la compușii arsenului se constată că în majoritatea cazurilor acest element apare cu legături hibride  $p^3(\text{As}^{3+})$  și  $sp^3(\text{As}^{5+})$  [9, 17, 40, 41]:



Tipurile  $\text{RAsO}$ ,  $\text{RAsS}$ ,  $\text{RAsNR}'$  se prezintă de obicei ca dimeri sau trimeri [42, 43]:





Dintre elementele grupei a IV-a se remarcă, în privința capacității de a forma polimeri, în mod deosebit sulfurul și seleniul ce se manifestă ca bi-, tetra- sau hexavalenți și se prezintă obișnuit în stările de hibridizare  $ns^2, np^4$ .

Se constată că elementele netranziționale pot fi împărțite în patru grupe și anume:

— care după hibridizare nu prezintă orbitale libere și nici electroni pari neparticipanți (carbonul);

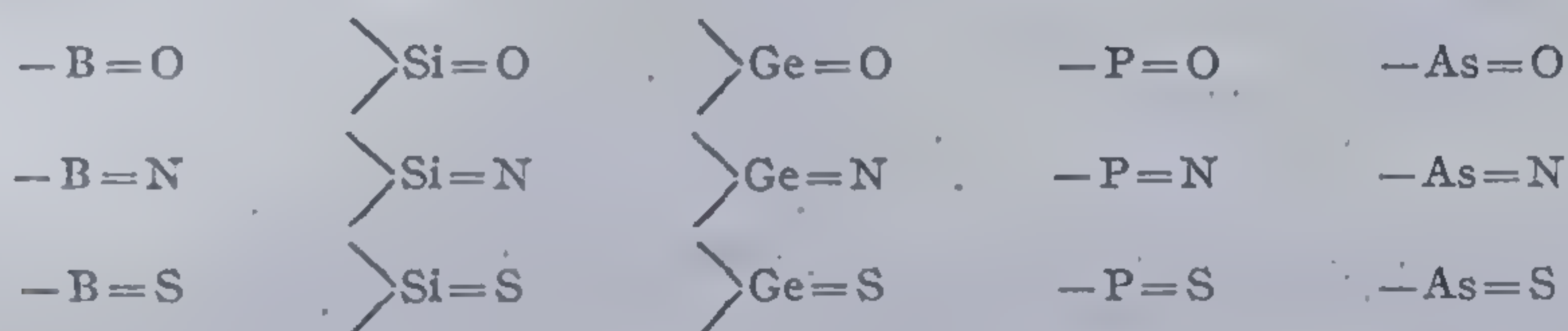
— care după hibridizare se caracterizează prin perechi de electroni neparticipanți (azot, oxigen);

— care după hibridizare posedă orbitale libere ( $p$ )(bor, aluminiu), ( $d$ )(siliciu, germaniu);

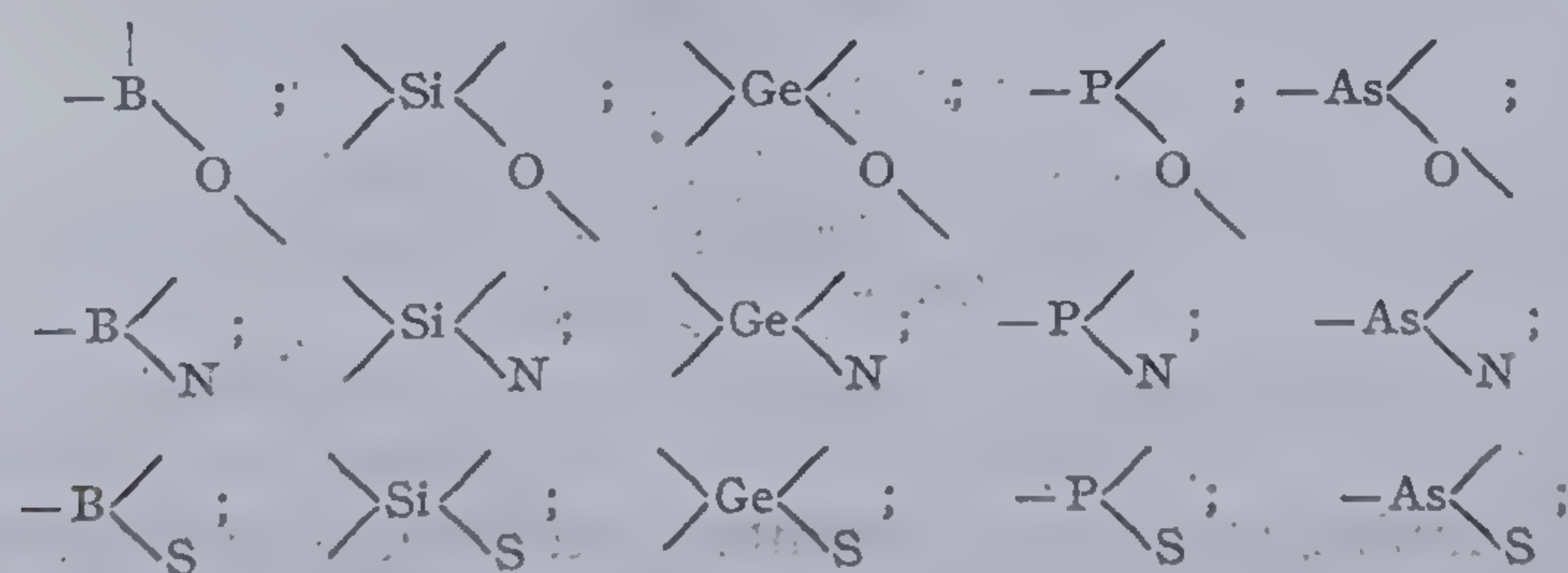
— care după hibridizare au orbitale libere și perechi de electroni neparticipanți — fosfor, arseniu, stibiu, sulf, seleniu, telur, etc.

Toate elementele tranziționale, se caracterizează prin orbitale libere, de aceea manifestă tendințe de a forma cicluri coordinative sau compuși macromoleculari.

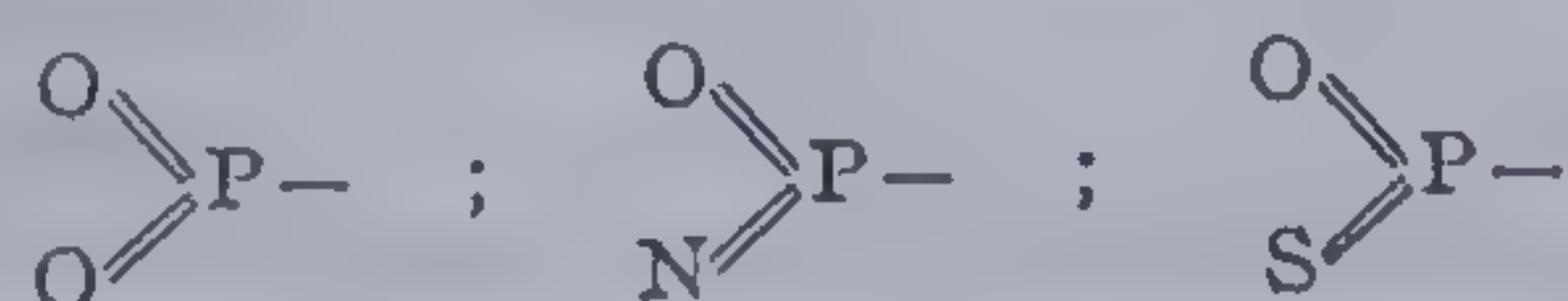
Din cele discutate se deduce că fiecare element participă la formarea ciclurilor anorganice sau a catenelor macromoleculare cu starea sa hibridă cea mai stabilă. Astfel se explică instabilitatea legăturilor multiple ale unor elemente ca oxigenul, azotul, sulfurul și tot astfel se explică imposibilitatea sintezei unui compus care să conțină una din următoarele duble legături:



Precum s-a mai subliniat, pentru formarea acestor legături borul, fosforul (III), arsenul (III) s-ar manifesta în stări hibride necaracteristice lor  $sp$  sau  $p^2$ . La fel germaniul și siliciul. Încercările de a obține monomeri conținând grupele de mai sus s-au finalizat în toate cazurile cu produse ciclice sau macromoleculare caracterizate prin unități structurale de forma:



Hibridizarea electronică facilitează de asemenea explicarea instabilității grupărilor de tip:

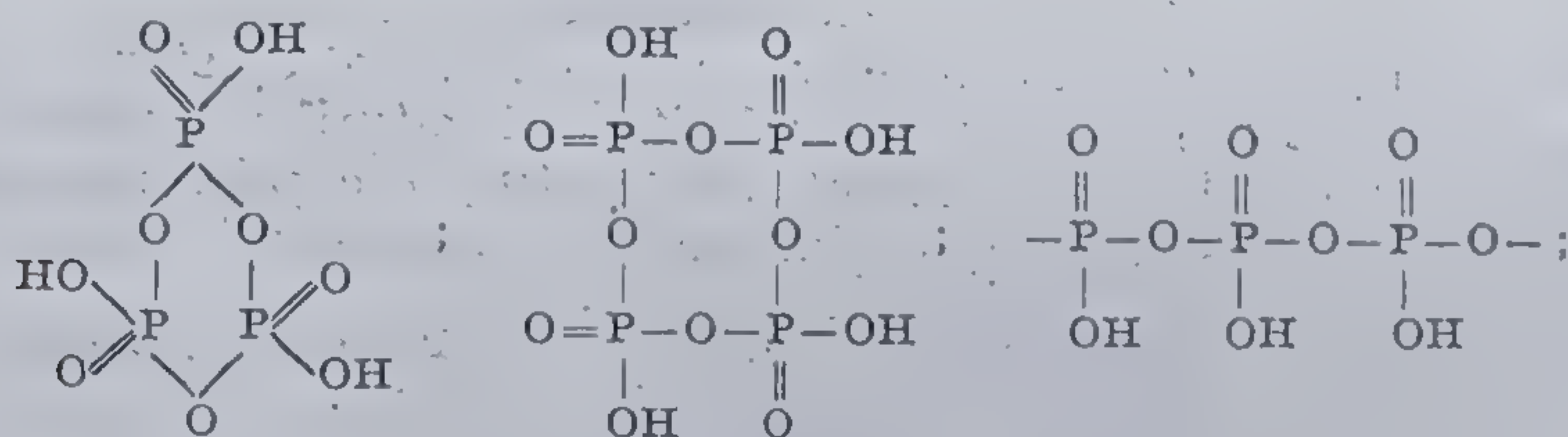




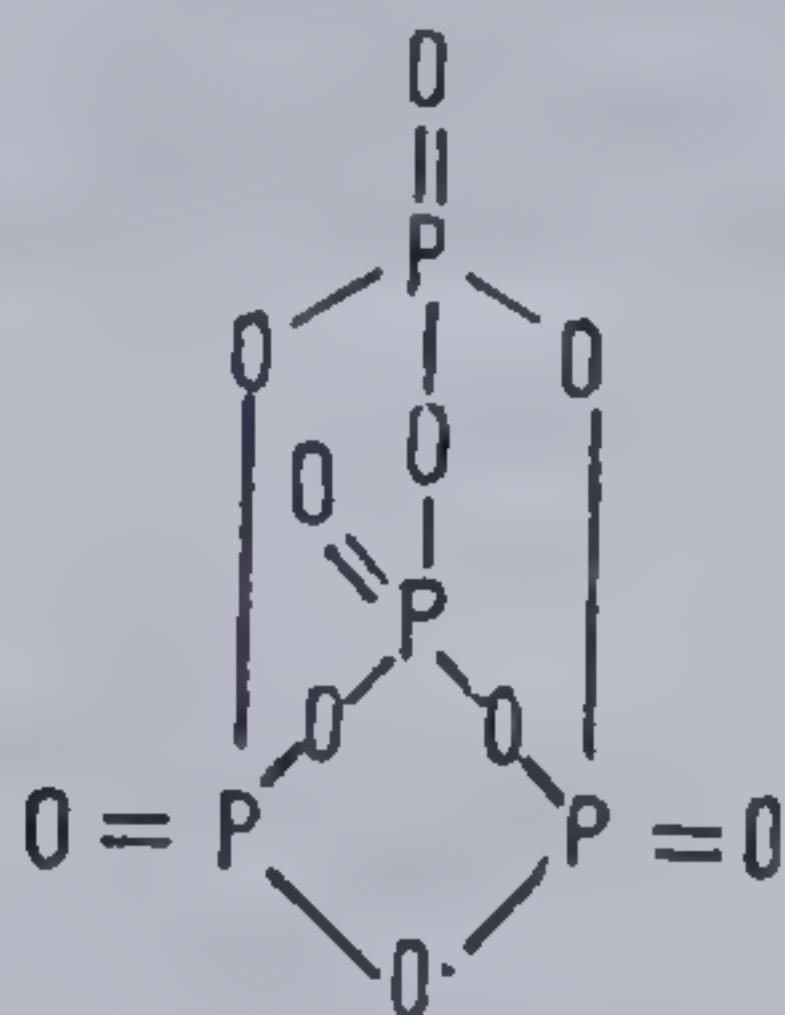
în care atomii de fosfor intervin cu starea hibridă necaracteristică  $sp^2$ . Polimerizarea acestor monomeri se produce prin hibridizare  $sp^3$ , cea mai stabilă pentru starea de pentavalență. Astfel se explică de ce acidul metafosforic și sărurile sale nu există în formă monomerică:  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} = \text{P} - \text{OH} \end{array}$ , ci

numai în formă ciclică sau liniară. Tendința mare de polimerizare a acidului metafosforic și a sărurilor sale este explicabilă prin necesitatea completării numărului de coordinație caracteristic. E bine cunoscut, că în funcție de atomii cu care se leagă, fiecare element prezintă un număr de coordinație caracteristic pe care tinde să-l realizeze formând combinații simple sau macromoleculare.

Astfel, fosforul realizează în combinațiile sale cu oxigenul cifra de coordinație 4, dar în acidul metafosforic monomer, este înconjurat de 3 atomi de oxigen; din necesitatea realizării numărului de coordinație caracteristic acest compus polimerizează fie ciclic, fie sub forma unor macromolecule liniare, trecând de la hibridizarea  $s^2p^2$  la  $sp^3$ :



Astfel se explică și tendința puternică de polimerizare a unor monomeri anorganici de forma  $\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{P}=\text{O}$ :



În toate combinațiile macromoleculare sau ciclice fosforul manifestă un număr de coordinație depășind cu o unitate pe cel al monomerului corespunzător, ceea ce dă posibilitatea formulării condiției de bază ca o combinație de această natură să fie polimerizabilă și anume: ea trebuie să posede un număr de coordinație mai mic decât cel caracteristic, fiind valabilă în aceeași măsură și reciprocă: dacă într-o combinație simplă elementele și-au



realizat numărul de coordinare caracteristic, chiar dacă conțin duble legături ele nu polimerizează. Este cazul acidului ortofosforic care conține grupa  $O=P$ . Se mai cunosc de asemenea numeroși compuși nesaturați, nepolimerizabili:  $P=O$ ,  $P=N$ ,  $P=S$ ,  $As=O$ ,  $As=S$ , caracterizați prin starea hibridă de bază  $sp^3$ .

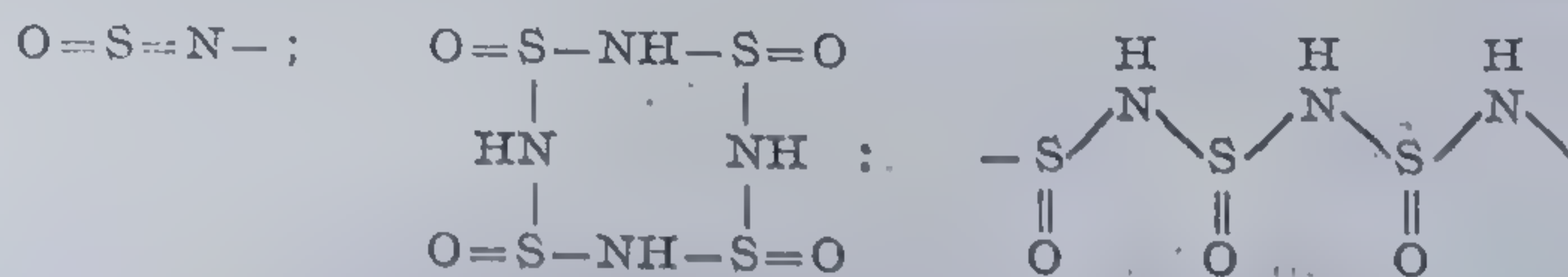
Alte combinații de forma:



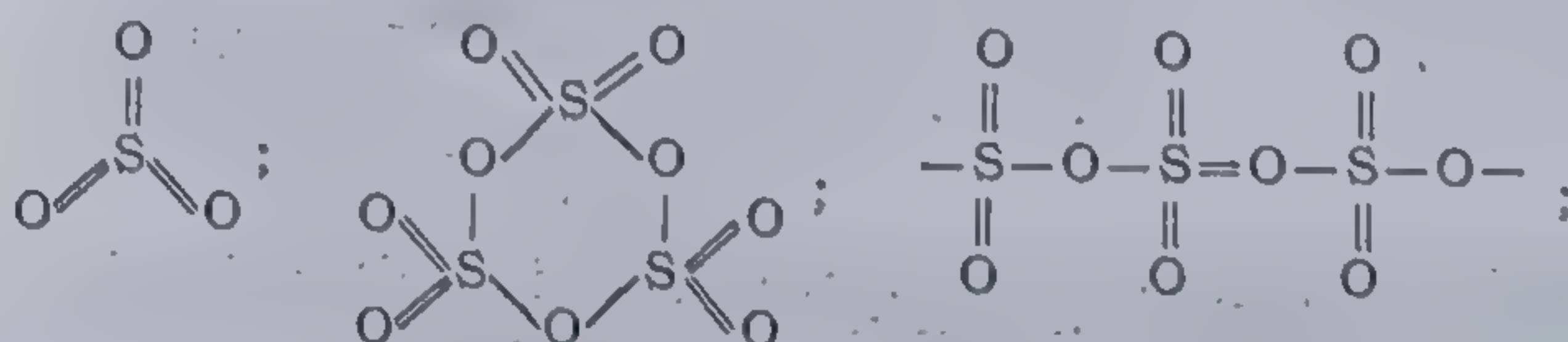
aflându-se în starea hibridă  $sp^3d$  de minimă stabilitate nu polimerizează.

În sfârșit compușii conținând grupările  $O=P-$ ;  $O=As-$ , realizând hibridizarea cea mai caracteristică și stabilă de tip  $sp^3$  își desfac dublele legături și conduc la macromolecule.

Luând câteva exemple dintre combinațiile sulfurii sau seleniului, se constată că la stări de valență și hibridizare determinate, acestea oferă structuri monomere conținând duble legături și respectiv analogi ciclici și macromoleculari. Astfel în cazul sulfurii tetravalent, se cunosc următoarele forme, deși starea hibridă a elementului în monomeri și polimeri nu este aceeași:



Sulfur hexavalent, având starea hibridă cea mai stabilă  $sp^3$  poate trece din cea  $sp^3d$  caracteristică trioxidului de sulf monomer, în formă polimeră, formând trimerul ciclic și catene liniare [44]:



Stabilitatea stării hibride  $sp^3$  a sulfurii hexavalent explică de ce sulfonele  $R_2SO_2$  nu polimerizează deși în molecula lor se află două duble legături.

Din toate considerațiile făcute cu privire la capacitatea elementelor de a forma compuși macromoleculari rezultă o serie de concluzii importante privind posibilitățile de sinteză ale polimerilor cu lanțuri principale anorganice, încadrate cu grupe organice sau elementorganice. Pare esențială punerea la punct a metodelor de sinteză care asigură formarea moleculelor catenare prin succesiunea a două sau mai multe elemente, de electronegativități diferite și manifestând pentru formarea legăturilor  $-M-L-$  forma de hibridizare cea mai stabilă. Cele două elemente participante la alcătui-



rea lanțului se selecționează în așa fel încât unul să fie mai electropozitiv, iar cel de al doilea mai electronegativ decât atomul de carbon. Aceasta va conferi un caracter polar legăturilor  $M-L$  (sau parțial ionic), ridicând energia de legătură comparativ cu cea ipotetic covalentă conform ecuației [16]:

$$D_{npM-L} = D_{npM} + D_{npL} + 23,06(X_M - X_L)^2, \quad [2-2]$$

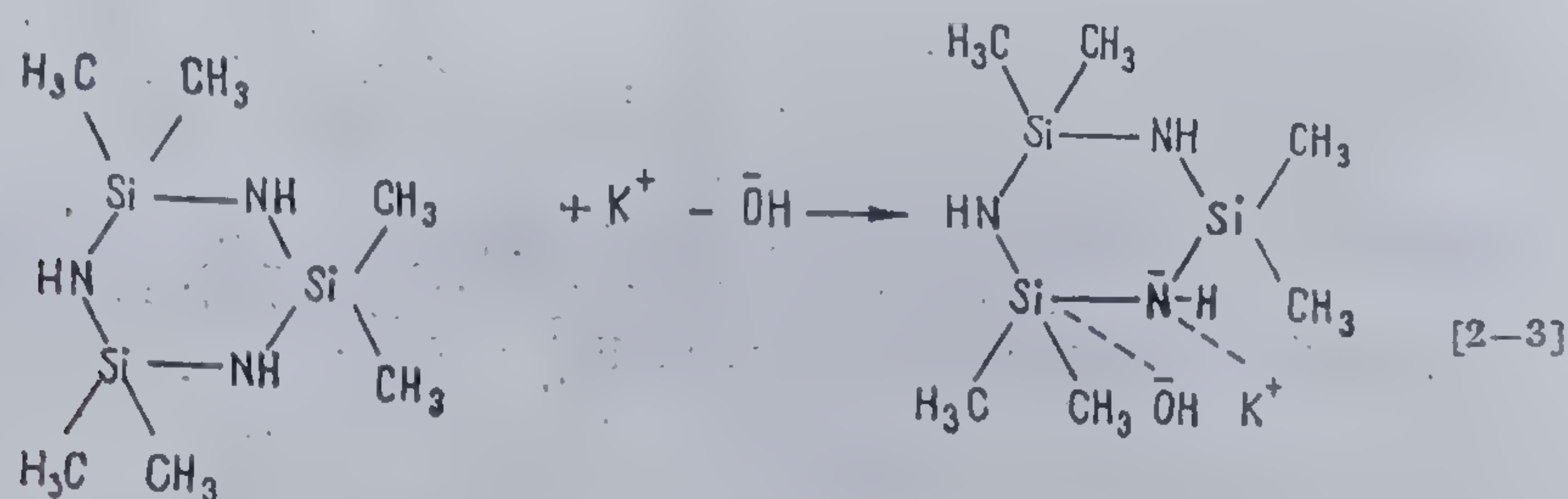
în care:  $D_{npM-L}$  — energia legăturii polare:

$D_{npM}$  și  $D_{npL}$  — „contribuția nepolară” respectiv a elementelor  $M$  și  $L$  la energia de legătură;

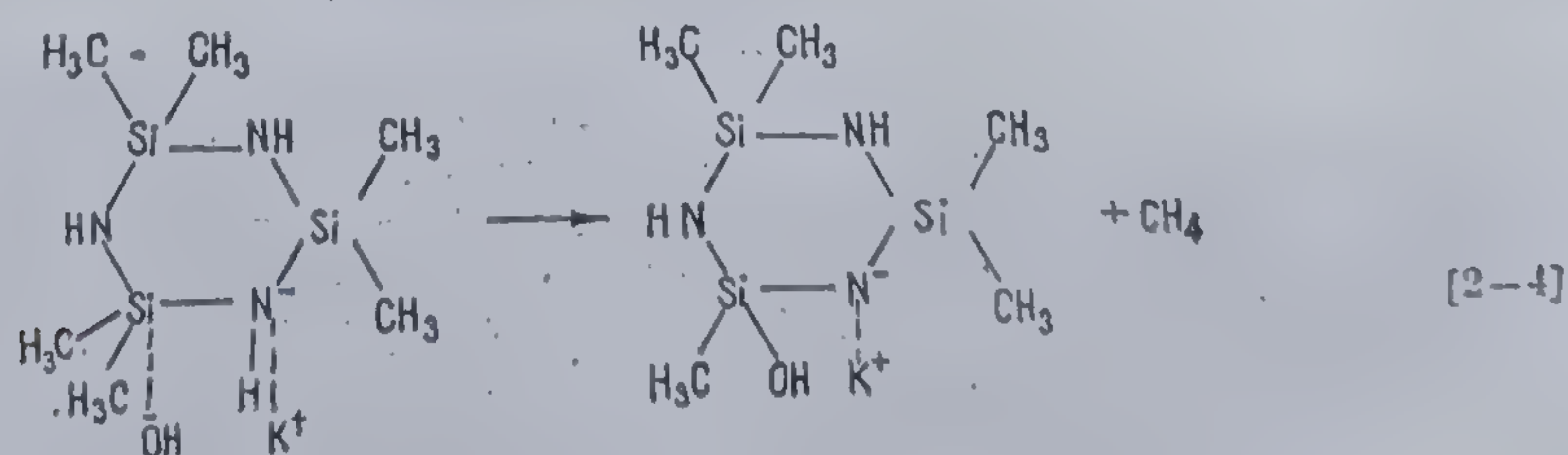
$X_M$  și  $X_L$  — electronegativitatea elementelor  $M$  și  $L$  din scara lui Pauling.

Crescând diferența electronegativităților elementelor  $M$  și  $L$ , crește caracterul polar al legăturilor, invers, reducând această diferență ele se vor apropia de caracterul covalent. A doua condiție esențială ce trebuie respectată este ca elementele  $M$  și  $L$ , constituenți ai unităților structurale să se afle în starea lor hibridă cea mai caracteristică

Un exemplu ilustrând cele expuse este sinteza polimerilor conținând legături siliciu-azot, obținuți prin polimerizarea *dimetilciclosilazanilor* [45]:

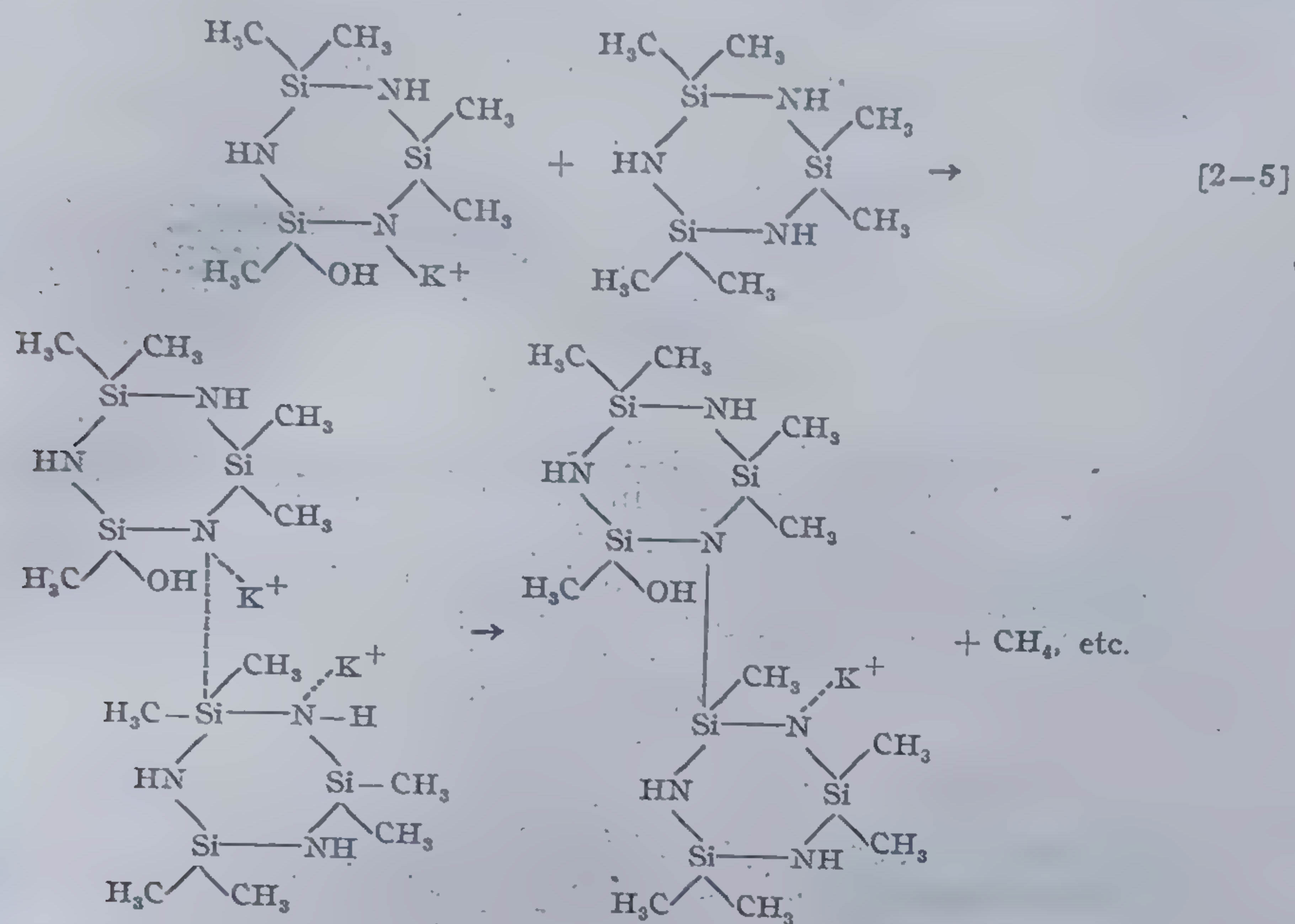


În complexul intermediar format, prin redistribuirea densității electronice, slăbește una dintre legăturile  $Si-C$ , se scindează metan generând un ion încărcat negativ:

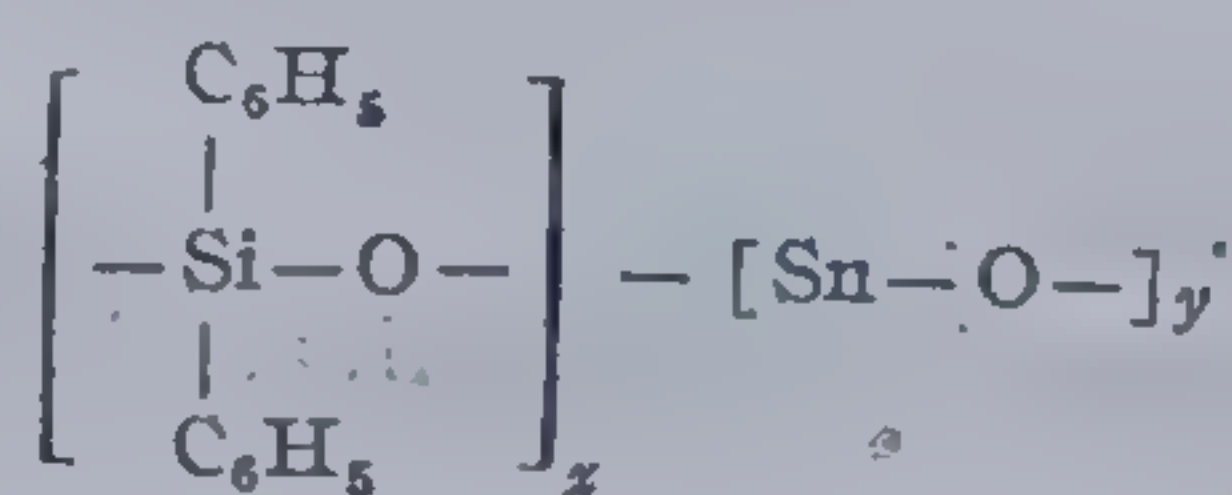




Procesul ulterior, decurge fără coordonarea ionilor ciclosilazanilor, conform ecuației :



S-au obținut de asemenea polimeri care alături de legături Si-O conțin și legături Sn-O [46]:



Analog rezultă oligomeri de tip *dialchil* (aril) *dehidroxisilani* [47] sau *poli(organoplumbsiloxani)* [48].

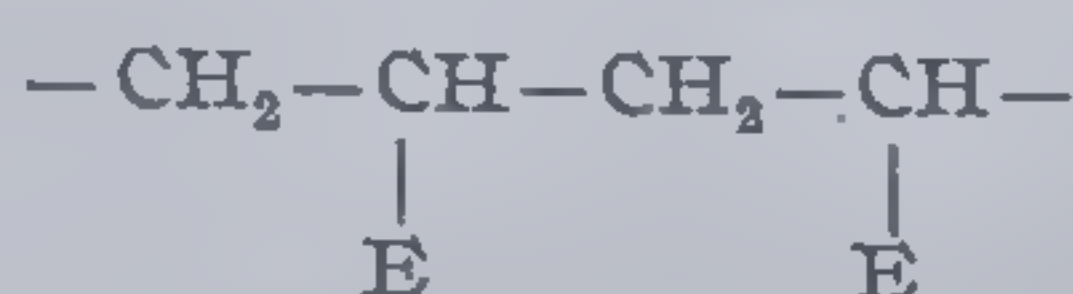
În sfârșit pentru realizarea lanțurilor macromoleculare de dimensiuni mari prezintă deosebită importanță factorul steric, mai ales atunci când radicalii organici sau grupările elementorganice ce încadrează lanțul principal sînt de mare volum.



## METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ELEMENTORGANICI

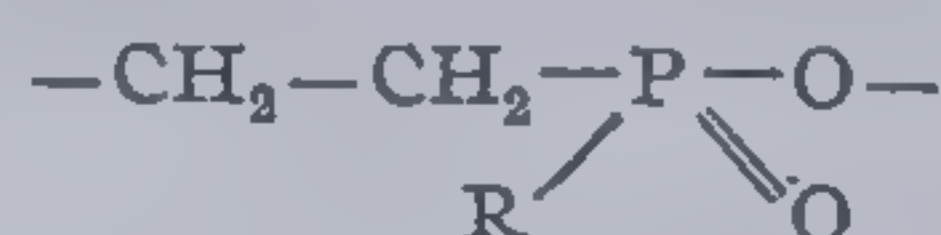
Polimerii elementorganici, pot fi clasificați după V. V. K o r ș a k [49], în funcție de structura lanțului principal și natura chimică a substituenților laterali în următoarele trei grupe:

1). *Polimeri carbocatenari*, constituiți dintr-o catenă organică principală și substituenți elementorganici de forma:

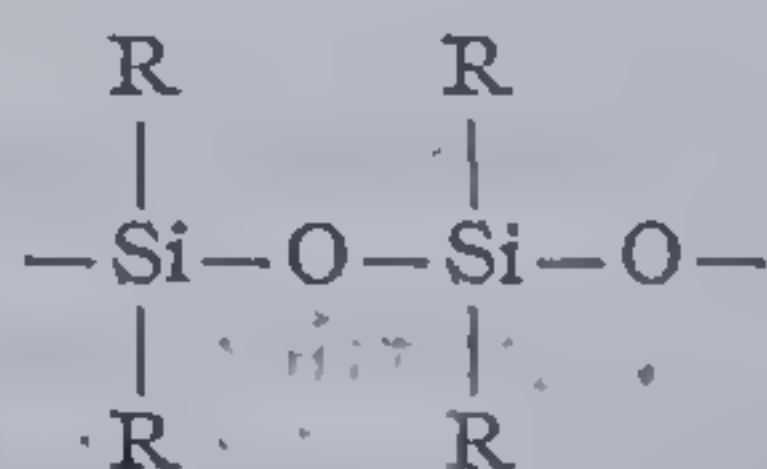


unde E atomi de fluor sau grupe *trimetilsilil*, *fosfinoxidice*.

2) *Polimeri heterocatenari*, ce conțin în lanțul de bază atomi de carbon, alături de alte elemente, de forma:  $[-\text{M}-\text{L}-]_n$ :



3) *Polimeri heterocatenari* al căror lanț principal este de natură anorganică, încadrat de grupări laterale organice. Reprezentanți sînt în acest sens *polisiloxanii*:

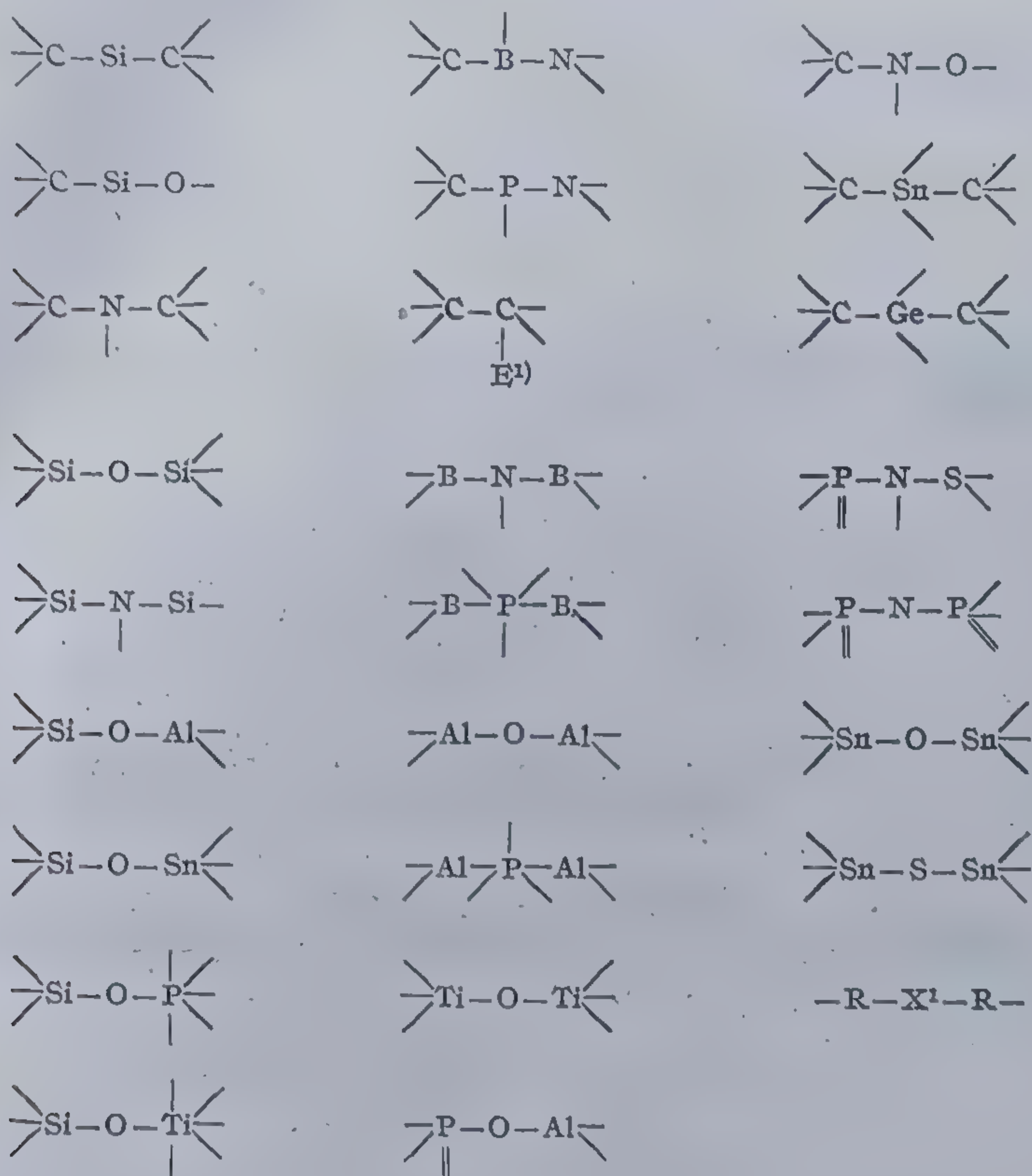


Sinteza combinațiilor macromoleculare elementorganice, se diferențiază de sinteza chimică organică obișnuită prin particularități specifice. Pentru combinațiile organice, cele mai caracteristice sînt legăturile de tip  $s-p-\sigma$  și  $\sigma-\pi$ ; la cele elementorganice, alături de acestea mai apar legături de tip  $d$ -orbital:  $d\pi-p\pi$  și  $p\pi-p\pi$ , în care una sau mai multe perechi electronice neparticipante se leagă cu atomi ai elementelor, ce prezintă orbitale incomplete, de joasă energie de tip  $p\pi$  sau  $d\pi$ . Se mai pot manifesta și alte tipuri de interacțiuni, mai puțin cunoscute ca cele din metalocene, compuși hibridi sau polimerii de coordinație.

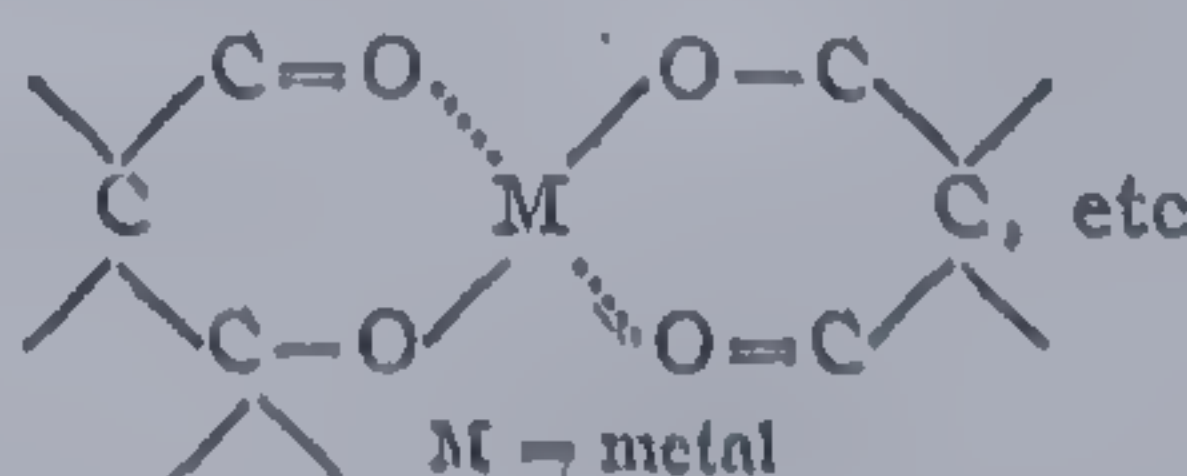


Legături de tip  $p\pi$  se întâlnesc mai ales la elementele din a doua serie a sistemului periodic, — carbon, oxigen, azot, mai frecvente fiind cele ce rezultă prin interacțiuni  $d\pi-p\pi$ , dar în genere caracterizează compuși incapabili de polimerizare. Din acest motiv marea majoritate a polimerilor elementorganici se obțin prin metoda policondensării sau polimerizării ciclurilor.

Tipurile de compuși macromoleculari elementorganici cele mai reprezentative și interesante ca aplicații sînt următoarele:



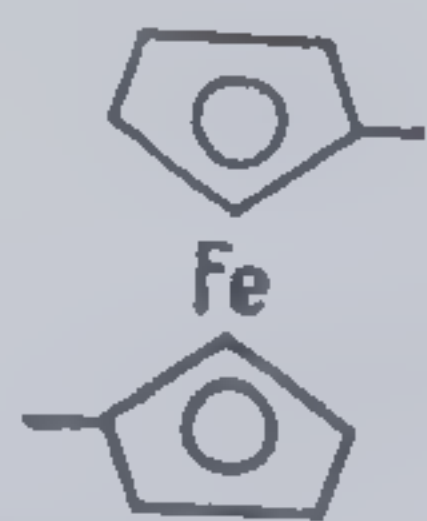
*Polimeri intracomplecși sau chelați:*



<sup>1</sup> E = P, Si, Sn, Ge, B, etc.; X = O, N, P, S sau metal.

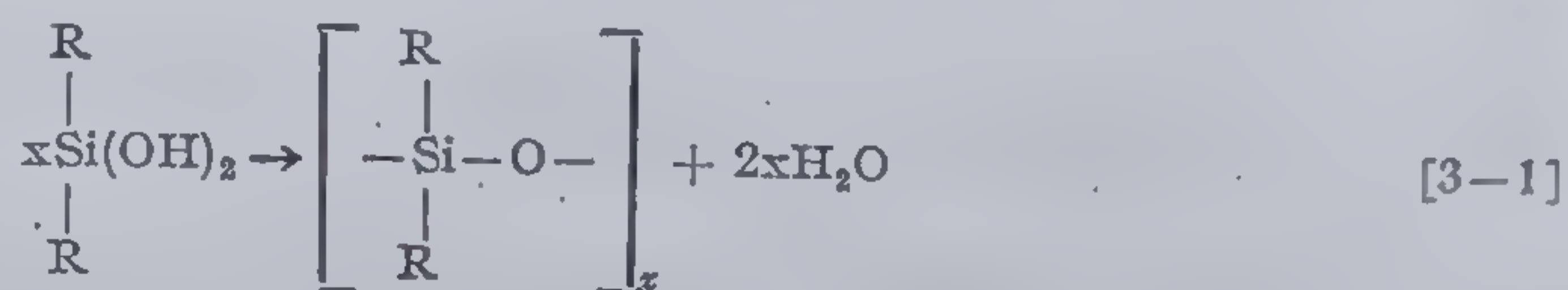


sau conținând grupe ferocen:



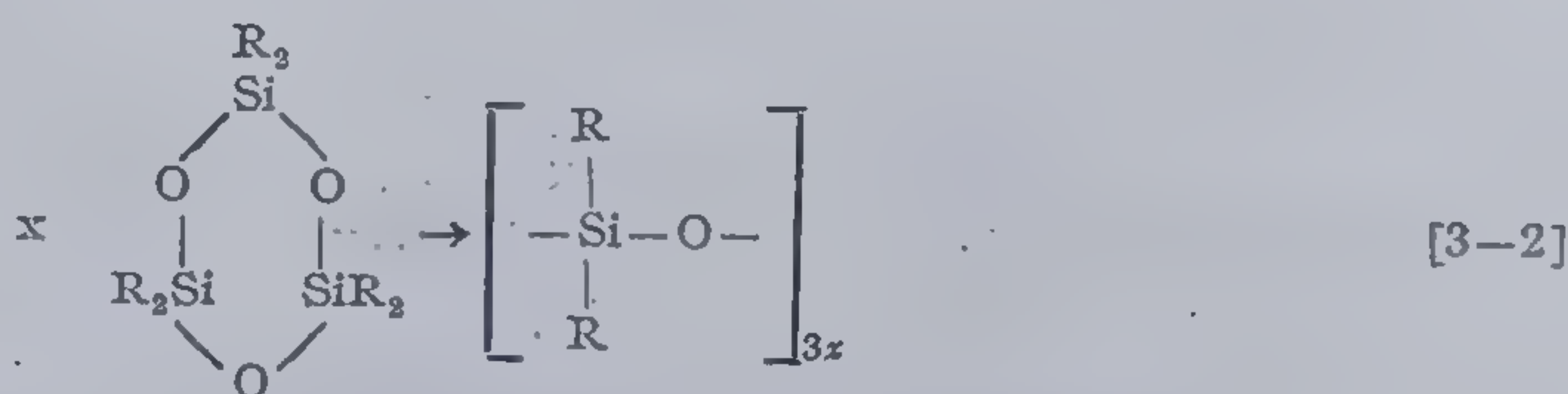
Metode generale de sinteză a polimerilor elementorganici homo- sau heterocatenari, pot fi grupate după cum urmează:

— **policondensarea** unor substanțe inițiale, caracterizate prin două grupe funcționale identice sau diferite:



generând polimeri heterocatenari;

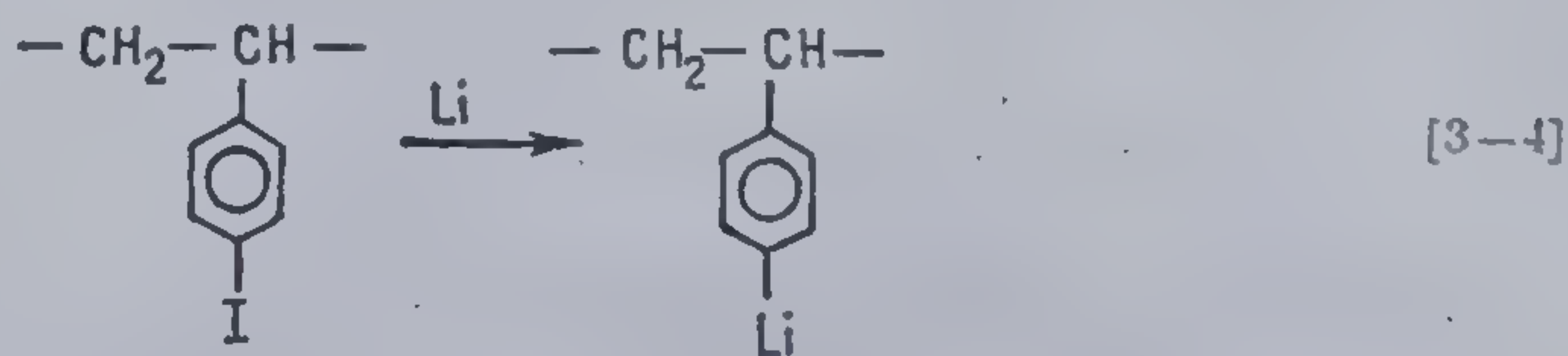
— **polimerizarea oligomerilor ciclici**



— **polimerizarea monomerilor nesaturați**, bazată pe desfacerea dublei legături sub acțiunea inițiatorilor sau catalizatorilor, având ca rezultat lanțuri carbocatenare:



— **substituția hidrogenului**, halogenilor de pe lanțurile polimerilor carbocatenari, cu diferite elemente:



Rezultă polimeri elementorganici carbocatenari.

— **greșarea** pe un polimer preformat a monomerilor nesaturați fluorurați sau silicoorganici, conduce la obținerea copolimerilor elementorganici greșati;

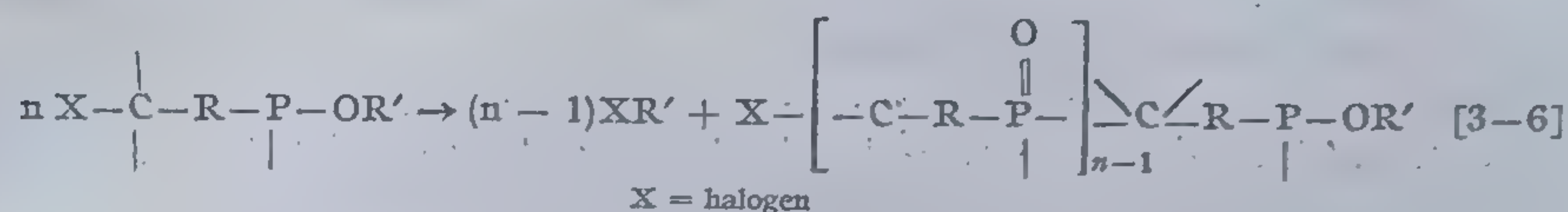
— **bloccopolimerizarea** (mai ales pe cale mecanochimică) a polimerilor sau monomerilor dintre care cel puțin unul să fie elementorganic.



## 3.1. POLICONDENSAREA

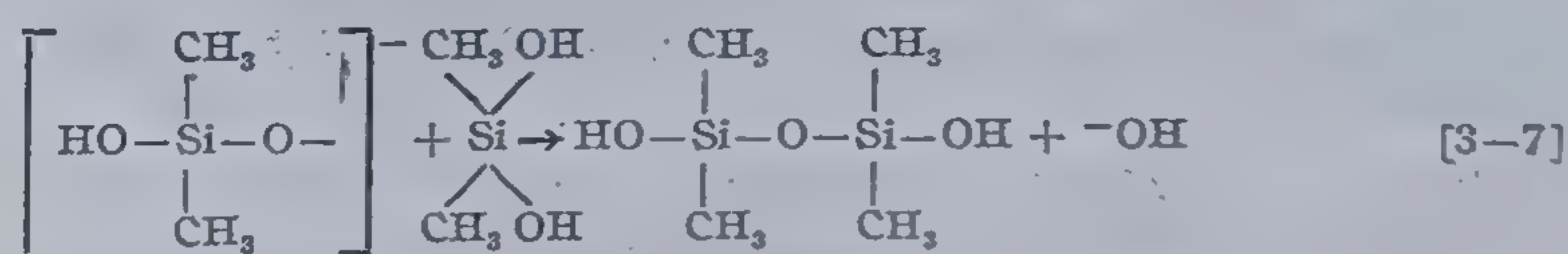
Metoda principală de sinteză a compuşilor macromoleculari elementor-ganici, care a stat la baza obţinerii majorităţii polimerilor silicoorganici [8], este *policondensarea*. În funcţie de natura grupelor funcţionale ce participă la realizarea sa, această reacţie poate fi *homo-* sau *heterofuncţio-nală*. În primul caz ambii monomeri au grupe funcţionale identice, în cel de al doilea ele diferă.

Vom ilustra posibilităţile policondensării homofuncţionale, printr-o serie de exemple reprezentative. Astfel s-a condus sinteza unor polimeri organofosforici, avînd la bază transpoziţia *A r b u z o v* [50], caracterizată prin trecerea fosforului din starea trivalentă în starea pentavalentă, conform schemei :

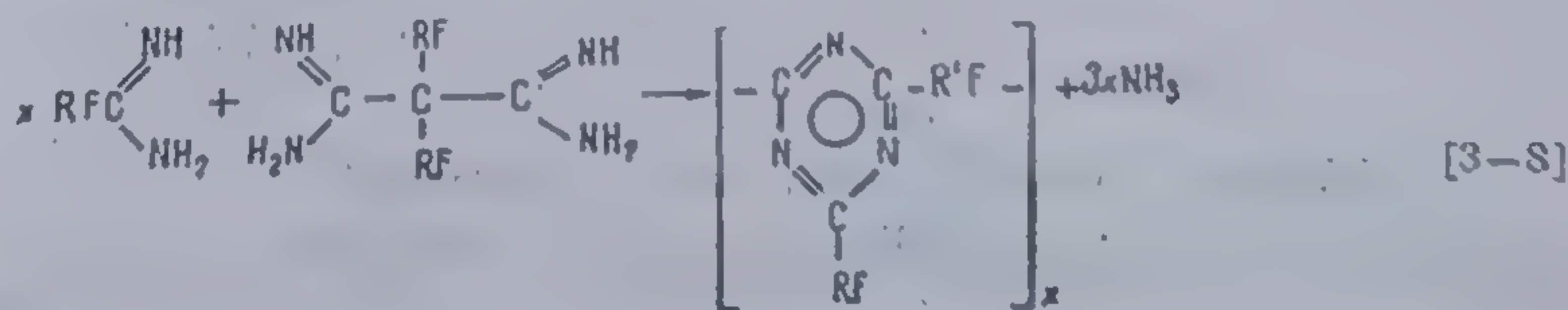


De asemenea policondensarea dimetilsilandioliului. Reacţia este accele-rată de catalizatori alcalini (NaOH, KOH) sau acizi (HCl) şi se produce practic total, fără să manifeste caracter reversibil, căci reacţia inversă de hidroliză a legăturilor siloxanice formate nu se observă. În fazele sale inci-piente, atît timp cît în mediul de lucru există dimetilsilandioliol  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  procesul se desfăşoară după o reacţie de ordinul *II*, iar la dispariţia aces-tuia viteza scade. Acest efect se explică prin aceea că grupele  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$  prezintă o reactivitate redusă comparativ cu  $\text{HO}-\text{Si}-\text{OH}$ . Evident, efectul de inducţie al celei de a doua grupări hidroxil este mai ridicat decît în cazul grupei  $-\text{Si}-\text{OH}$ .

În prezenţa alcaliilor, acest proces decurge după o reacţie de ordinul *I* datorită atacului direct al anionului silanolat asupra moleculei silandioliului :

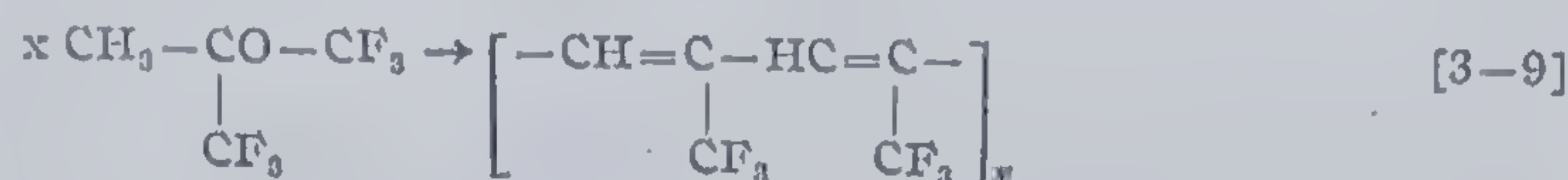


Prin policondensarea amestecului de mono- şi diamine perfluorurate, *Braun* [51] a obţinut un elastomer termostabil :

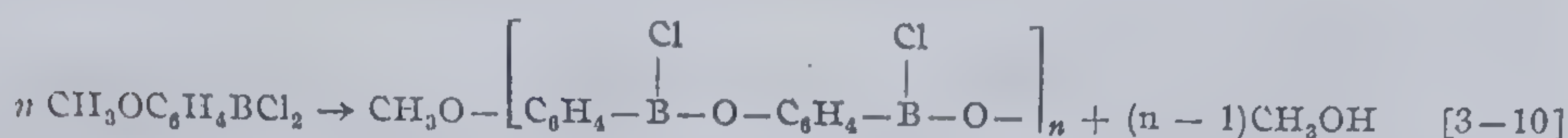




K a r g h i n și c o l a b., încălzind 1, 1, 1 trifluoracetona cu clorură de zinc sau alte cloruri a obținut un *polimer vinilenic* [52]:

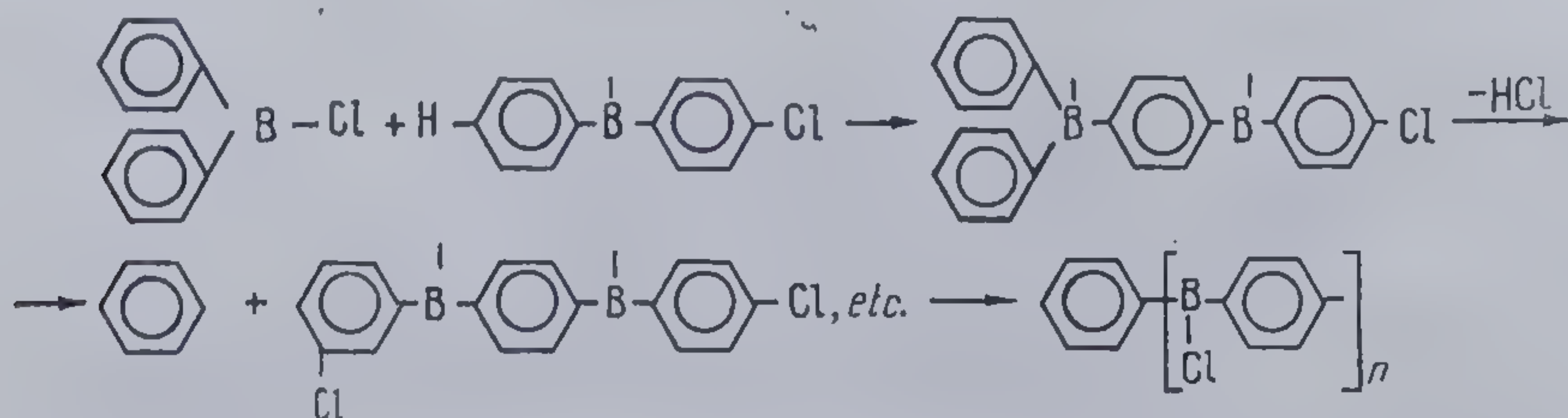


Sau un exemplu din domeniul polimerilor borului [53]:

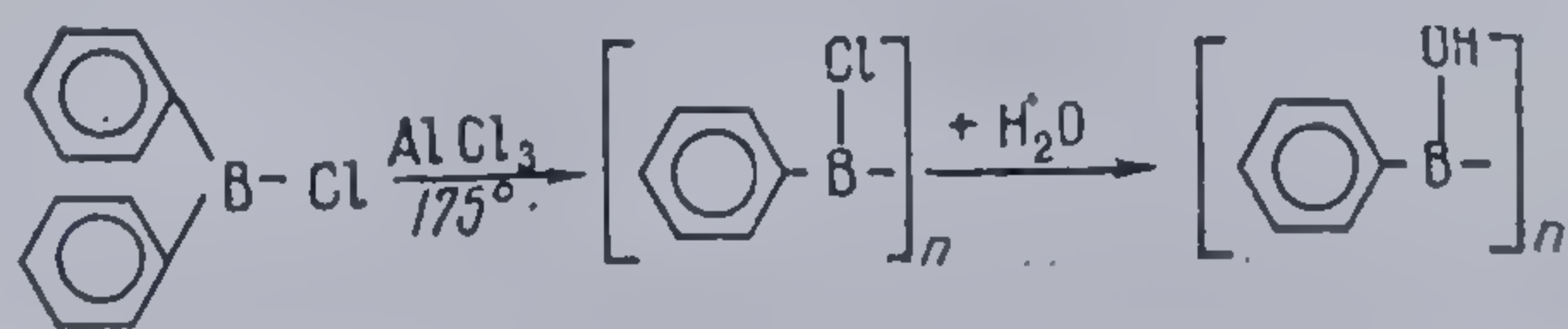


Reacția decurge prin încălzirea *p*-metoxifenildiclorurii de bor, la temperatura de 290–300°, când se produce reacția de policondensare de mai sus, alături de o alta secundară constînd în eliminarea intramoleculară a unei molecule de acid clorhidric.

Sau plecînd de la *difenilclorura de bor*, se constată că aceasta este stabilă pînă la 320°C, însă în prezenta  $\text{AlCl}_3$  prezintă proprietatea de a elimina unul din resturile fenil sub formă de benzen, transformîndu-se într-un polimer, infuzibil de forma [54]:



În același mod D a v i d s o n și F r e n c h [54], arată posibilitatea preparării unui polimer avînd la bază *acidul fenilboros*, utilizînd un amestec de clorură de difenilenbor și  $\text{AlCl}_3$ , însoțită de separarea, prin distilare a benzenului:



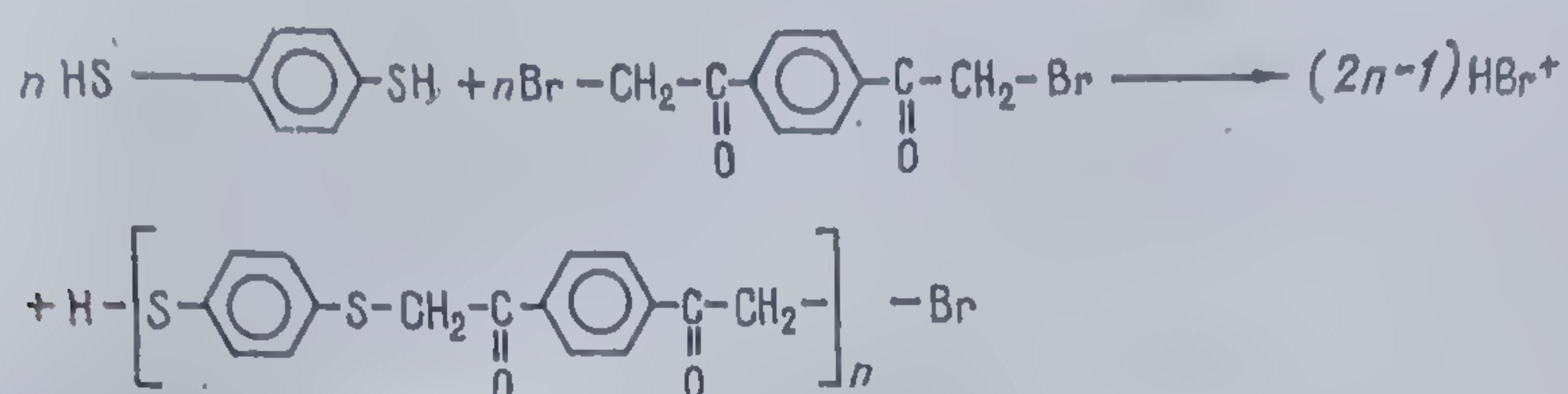
Intermediar  
ce n-a fost  
izolat

Polimer galben, ter-  
mostabil cu tempe-  
ratură de topire pes-  
te 400°C

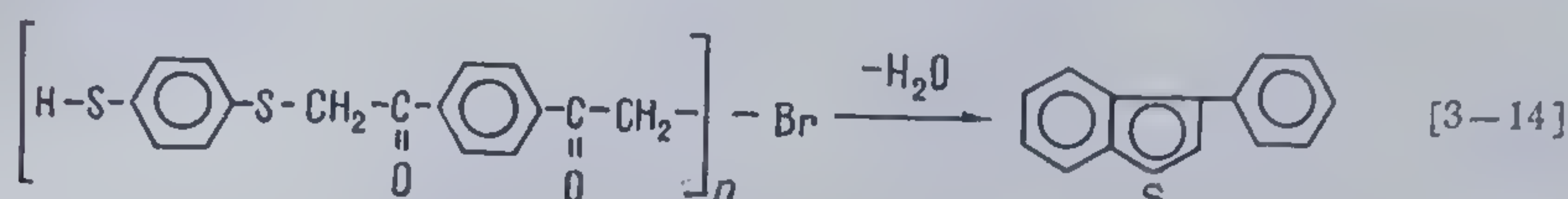
Posibilitățile policondensării heterofuncționale sînt mai largi și există numeroase preocupări, urmărind mai ales obținerea polimerilor cu proprietăți speciale. V. V. K o r ș a k, printr-o sinteză recentă, reușește policon-



densarea  $\alpha$ -halogenmetilcetonelor cu ditiolii, conducând la formarea polietosulfurilor [56]:



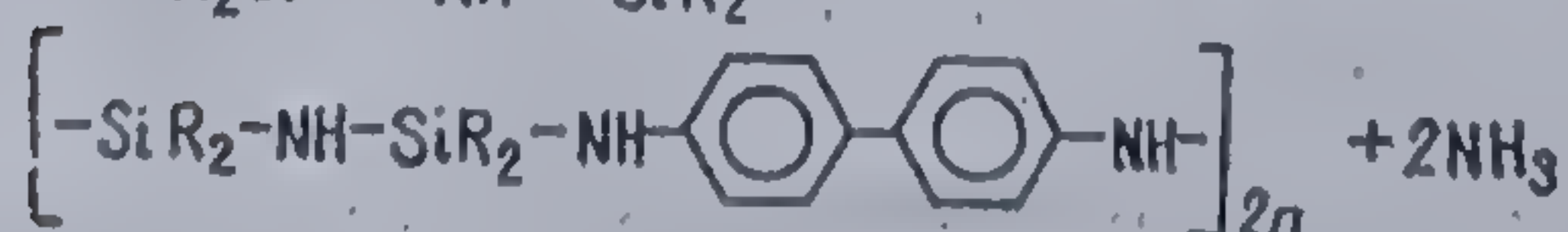
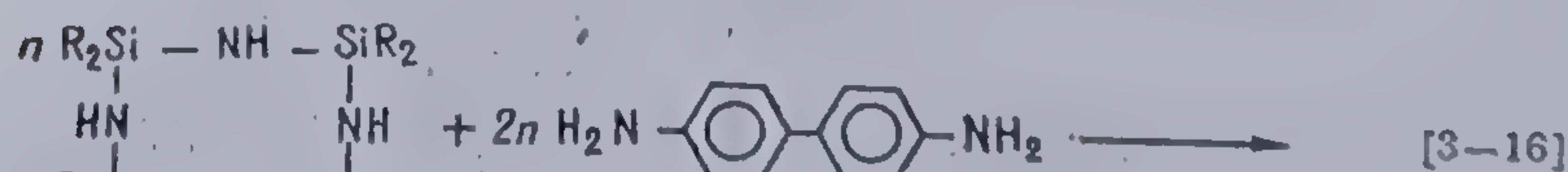
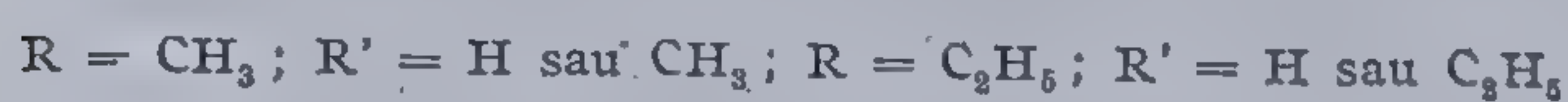
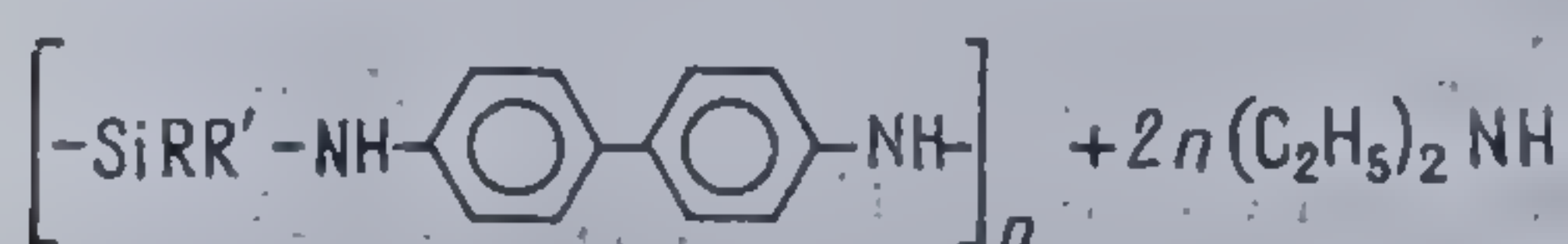
Dehidrociclizarea ulterioară a acestor polimeri conduce la obținerea produșilor macromoleculari ce conțin în catena lor nuclee benzotiofenolice:



Polietosulfurile s-au sintetizat la temperatura de  $20^\circ$ , lucrând în solvenți aprotonici când se mai păstrează grupe finale active, care ulterior prin încălzirea polimerului, conduc la creșterea masei moleculare.

Cităm în continuare încă câteva exemple de policondensare heterofuncțională din chimia macromoleculară a siliciului.

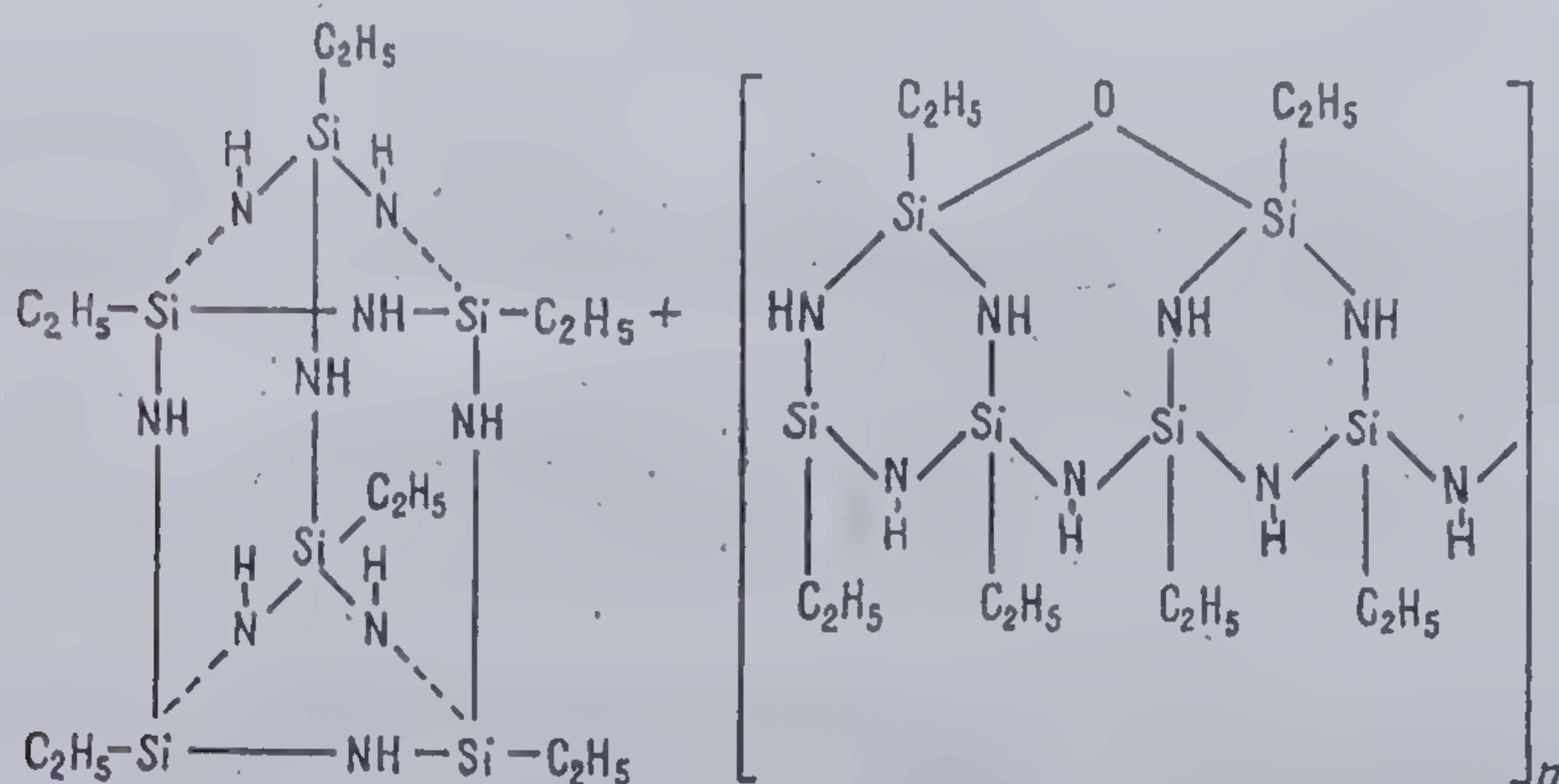
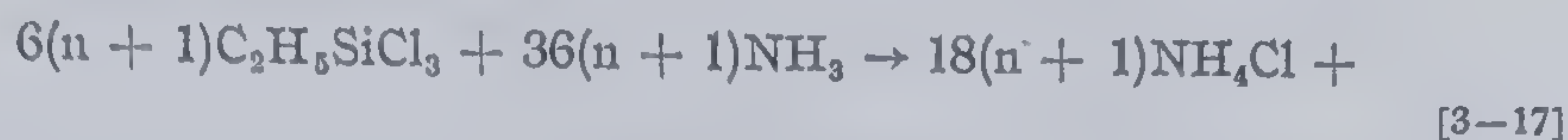
Reacția de transaminare a bis-(dietilamino)-dietilsilanului și combinațiilor înrudite și octametilciclotetrasilazanului cu benzidină și *p*-fenilendiamină, conducând la obținerea polimerilor după schema [57]:



Polimerii obținuți sînt insolubili în solvenți obișnuiți, dar se dizolvă în schimb în anilină, piridină, cloroform.

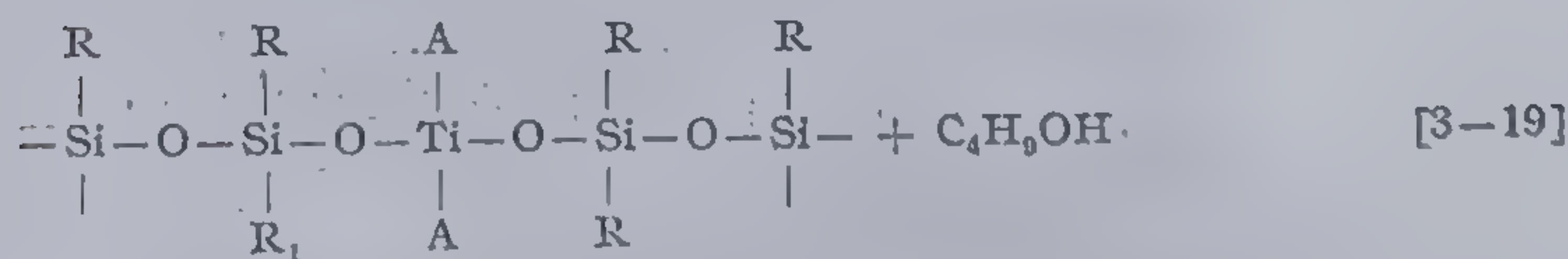
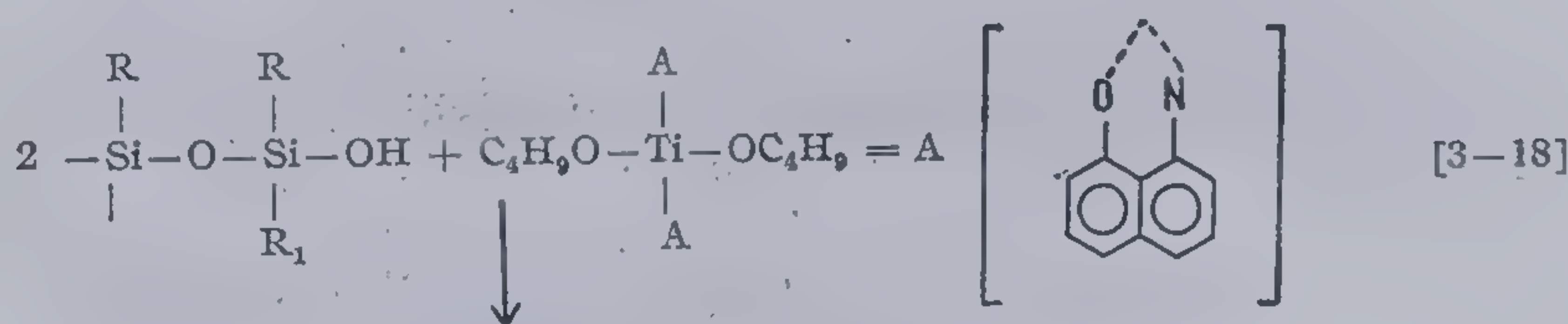


Reacția de amonoliză a metil- și etiltriclorosilanilor, decurge după un mecanism complex, cu formarea compușilor ciclici micromoleculari de tipul silsesquiazanilor macromoleculari:



Prezența oxigenului se explică prin hidroliza parțială a compusului [58].

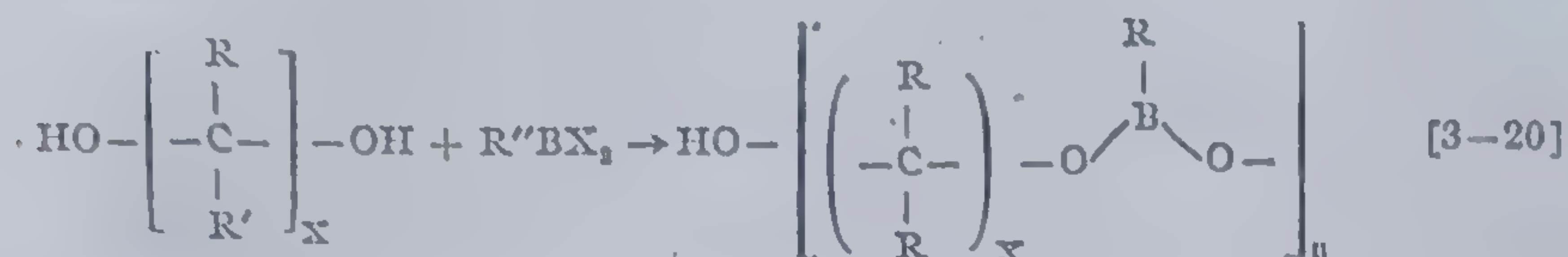
În sfârșit o sinteză mai recentă tot în acest domeniu, realizată prin copolicondensarea poli(metilfenilsiloxanolului) cu bis (8-chinolinoxi) dibutoxititanat, favorizând introducerea celui de al treilea element pe lanțul macromolecular siloxanic [59]:



Luând exemple referitoare la alte tipuri de elemente, mai putem menționa, reacția de policondensare conducând la formarea legăturilor B—O—B sau B—N—B, prin transformarea unei varietăți considerabile de sisteme. Cîteva reacții ilustrative sînt următoarele:



Pentru formarea legăturii B—O—B [60]:

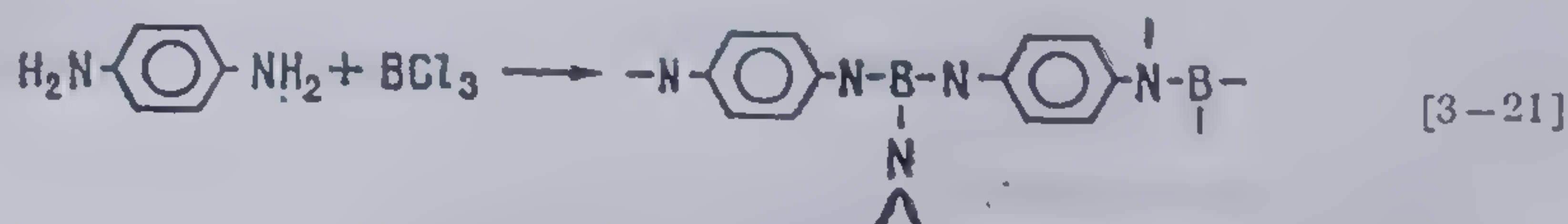


R, R' = hidrogen, alchil sau aril

R' = alchil, aril, ariloxi

X = halogen, hidroxil, alchiloxi

sau B—N—B [61]:



Trihalogenurile de bor prin reacție cu *m*- sau *p*-fenilendiamina dau un compus insolubil și infuzibil, cu densitate redusă.

### 3.2. POLICOORDINAȚIA

Înainte de a trece la tratarea metodei de obținere a compușilor macromoleculari prin coordinație, considerăm necesare câteva precizări preliminare cu privire la noțiunea de *polimer de coordinație*.

Această noțiune s-a introdus relativ recent în chimia polimerilor și definește o varietate mare de combinații, reprezentând compuși macromoleculari care-și realizează structura prin participarea legăturilor coordina-tive și a unui metal [9]. Acesta din urmă poate intra în constituția lanțu-lui macromolecular de bază, sau poate fi doar coordinat cu el. Polimerii de coordinație se mai numesc și *chelați*, iar partea lor metalică poartă denumirea de *centru de coordinație*.

Pentru obținerea polimerilor de coordinație de tip intracomplex, sau chelat, se conduce o reacție între un ligand tetradentat, conținând deci cel puțin 4 grupe complexante și ioni metalici sau combinații intracomplexe simple, de natura acetilacetonatilor metalici.

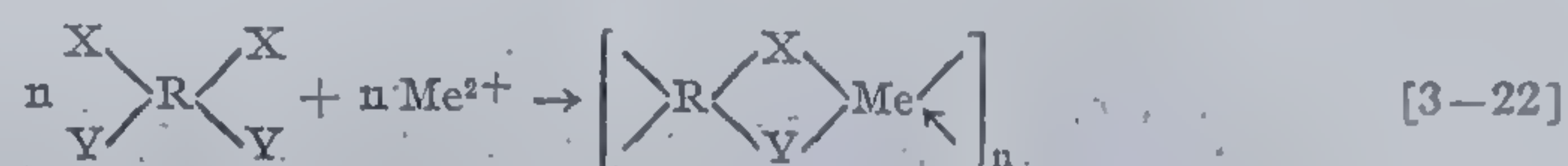
Sinteza compușilor macromoleculari de coordinație de tip chelat, se realizează utilizând drept acceptori, mai ales cationii metalelor tranziționale, mici, care prin cumulare cu sarcini ridicate sau prin existența orbitalelor *d* incomplete, asigură legături stabile între ionii metalului și grupele donoare.



Ionii metalelor alcalinoteroase și lantanidele reprezintă acceptorii cei mai slabi, iar cei ai metalelor alcaline formează doar rareori complecși.

Liganzii utilizați pentru obținerea polimerilor de coordinație conțin adesea grupări donoare, prevăzute cu perechi electronice libere, neparticipante la formarea legăturii chimice. Cele mai frecvent întâlnite sînt:  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{C}=\text{S}$ , etc.

*Policoordinația* este reacția ce conduce la formarea compușilor macromoleculari heterocatenari, din acetilacetonati, săruri, sau combinații asemănătoare, conținînd ioni metalici și un ligand. În formă generală, o asemenea reacție poate fi exprimată prin:



O reacție decurgînd între liganzi macromoleculari bidentati și ioni metalici nu poate fi atribuită policoordinării, căci ea reprezintă de fapt un proces obișnuit de schimb ionic. Ionii metalici astfel legați pot fi îndepărtați din polimer, fără ca lanțul său macromolecular să fie distrus.

Tabela 24

Metale capabile să formeze polimeri de coordinație

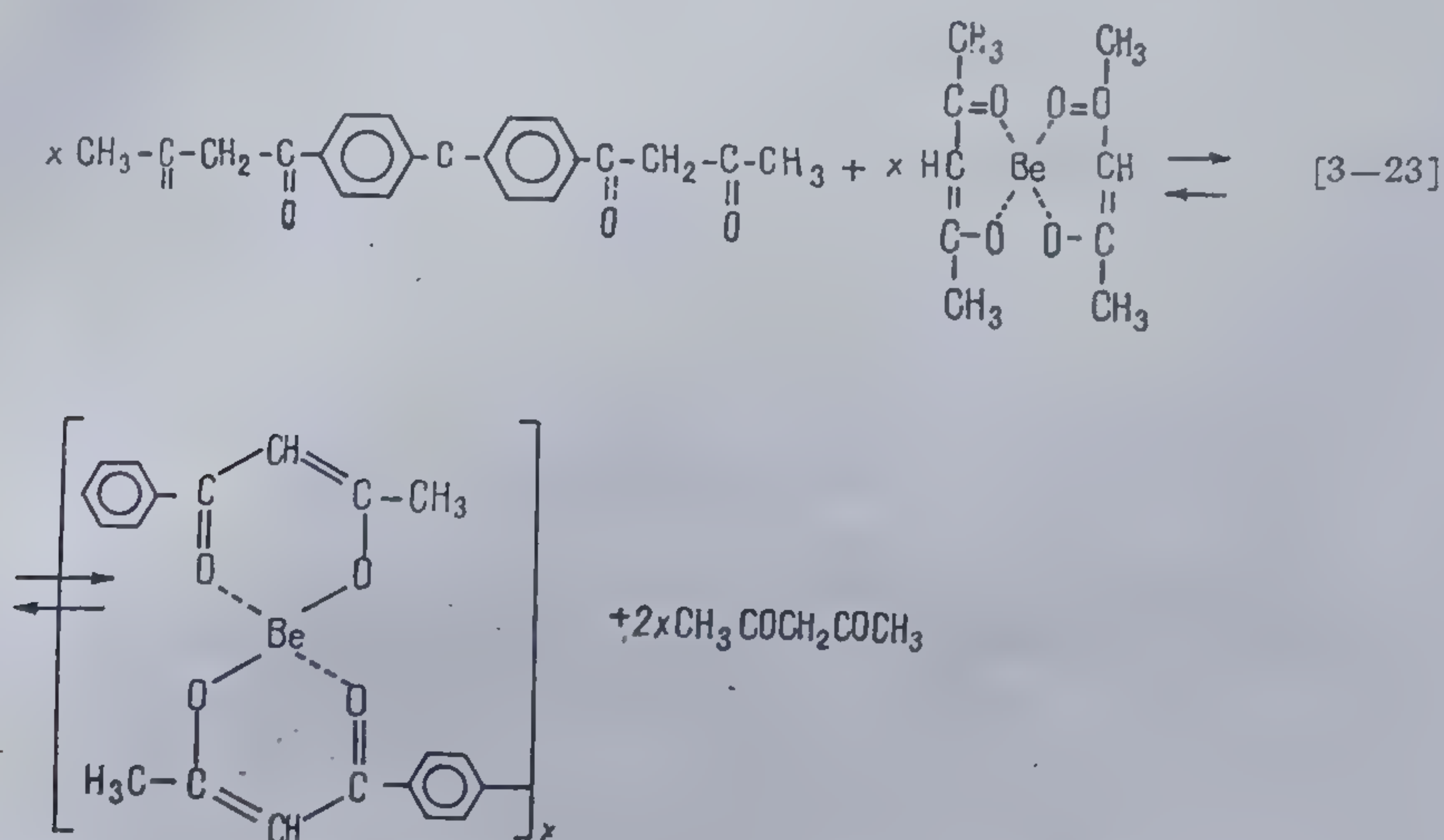
| Grupa din sistemul periodic | Elementul        | Literatura                                | Grupa din sistemul periodic | Elementul            | Literatura   |
|-----------------------------|------------------|---|-----------------------------|----------------------|--|
| I                           | $\text{Cu}^{2+}$ | [68, 69, 71, 73-96]                       | III                         | $\text{Al}^{3+}$     | [91]   |
| II                          | $\text{Ag}^+$    | [84]                                      | IV                          | $\text{Ti}^{4+}$     | [101]  |
|                             | $\text{Be}^{2+}$ | [73-75, 77, 78, 80]                       |                             | $\text{Zr}^{4+}$     | [102]  |
|                             |                  | [89-91, 97, 98, 71, 99]                   | VI                          | $\text{Cr}^{3+}$     | [90, 103-105]  |
|                             | $\text{Mg}^{2+}$ | [77, 79, 91, 69, 100]                     |                             | $(\text{UO}_2)^{2+}$ | [100]  |
|                             | $\text{Ca}^{2+}$ | [77, 91, 100]                             | VII                         | $\text{Mn}^{2+}$     | [68, 71, 74, 76, 77]   |
|                             | $\text{Zn}^{2+}$ | [73, 75, 76, 78, 80, 85, 88, 92, 97, 100] | VIII                        | $\text{Fe}^{3+}$     | [84, 105, 106]   |
|                             | $\text{Cd}^{2+}$ | [68, 69, 71, 74, 76, 78, 79, 91]          |                             | $\text{Co}^{2+}$     | [68, 69, 75, 76, 78, 79, 81, 85, 88, 90-92, 106, 107]              |
|                             | $\text{Ba}^{2+}$ | [91]                                      |                             | $\text{Ni}^{2+}$     | [69, 71, 72, 73, 75, 78, 81, 84, 85, 88, 91, 92, 94, 100, 106-107] |
|                             | $\text{Hg}^{2+}$ | [68, 84, 85]                              |                             |                      |  |



Studiul acestor polimeri, așa cum s-a mai menționat este de dată recentă, primele rezultate fiind obținute în jurul anului 1960 [62—67]. În urma cercetărilor făcute s-au găsit polimeri de coordinație aparținând aproape tuturor metalelor sistemului periodic. În tabela 24 sînt rediate elementele capabile de coordinare.

În cele ce urmează, vom urmări detaliat un caz tipic de formare a unui polimer de coordinație, realizat prin reacția tetracetonei cu acetilacetonă metalici [68—71].

Plecînd de la acetilacetonatul de beriliu și *pp'*-diacetilacetodifeniloxid [71] rezultă:



Această reacție are un caracter de echilibru, dovedit prin aceea că la încălzirea polimerului de coordinație obținut cu acetilacetonă s-a observat distrucția și formarea acetilacetonatului de beriliu micromolecular.

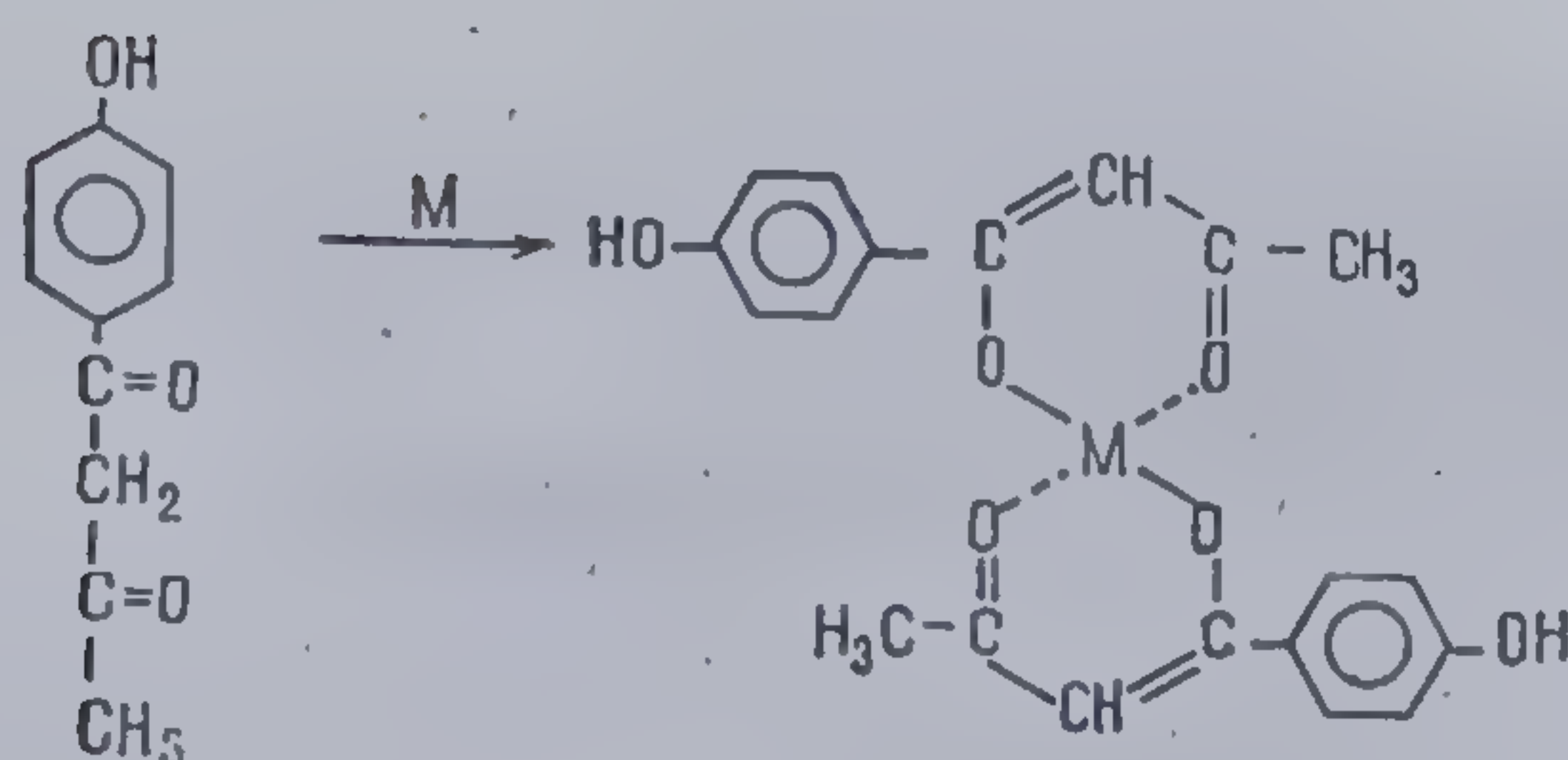
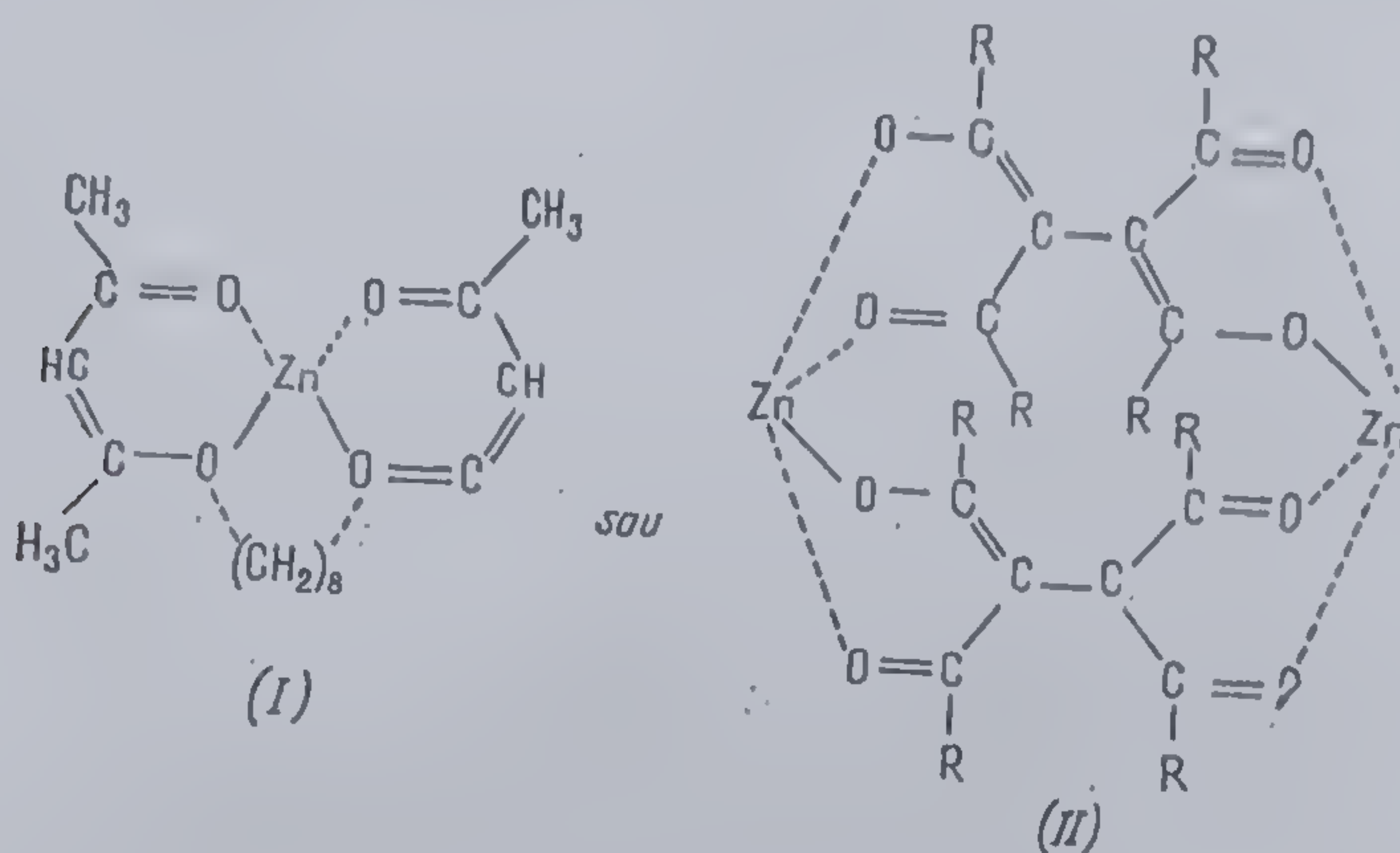
Alături de formarea polimerilor de coordinație liniari, în cazul utilizării sebacilacetonei se constată obținerea în paralel a combinațiilor ciclice micromoleculare reprezentînd monomeri sau dimeri de tipul (I), (II).

Pentru sinteza polimerilor de coordinație plecînd de la săruri sau de la acetilacetonă metalici s-a utilizat o gamă largă de liganzi, cum ar fi cei de natura acizilor dicarbonici:  $\alpha\alpha'$  dioxidicarbonici,  $\alpha\alpha'$  dimetoxidicarbonici, acizi ditiocarbamici, tetraoxime ale  $\alpha\alpha'$  tetracetonei, acizi difenil fosfinici, aldehida 5,5 metilendisalicilică, *p*(1,3 butandion) N-fenilglicină, 1,6 dioxifenazina, bis  $\alpha$  tiopicolinamida, tetracianmetilen, etc.

S-a propus de asemenea sinteza compuşilor macromoleculari de coordinație plecînd de la bis fenol, obținut în reacția *p*-oxibenzoilcetonei cu



săruri de cupru, magneziu, zinc, aluminiu, beriliu conform ecuației reacției [3—24] [72]:

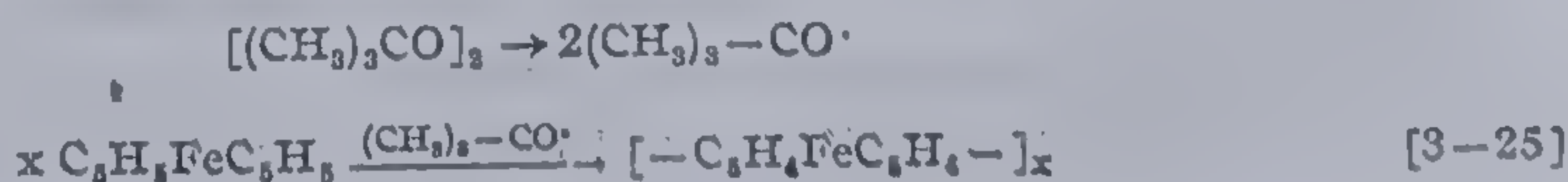


Bis fenolul astfel obținut, reacționând mai departe cu epichlorhidrina formează o rășină epoxidică, care conține metalele mai sus menționate.

### 3.3. POLIRECOMBINAREA

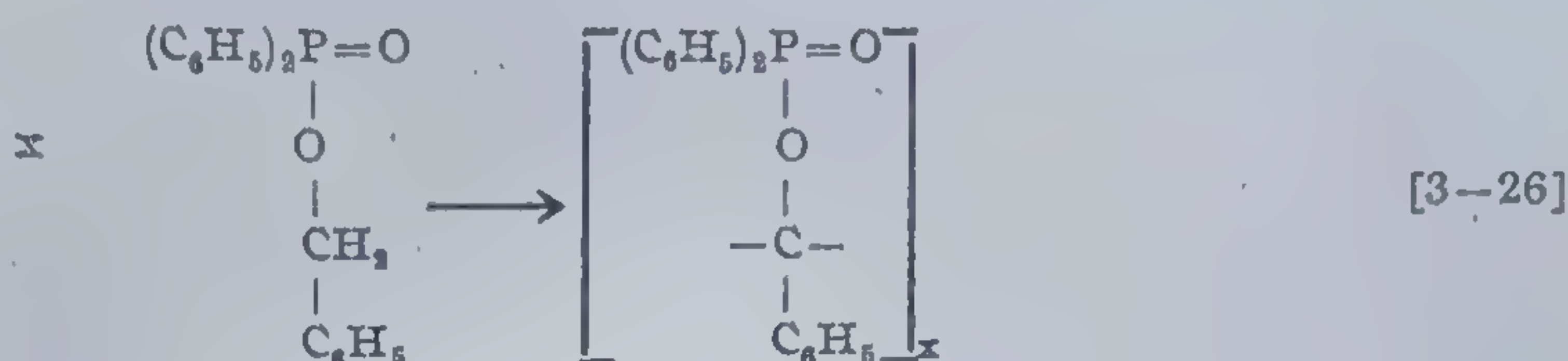
*Polirecombinarea* este o metodă relativ recentă de sinteză a compușilor macromoleculari, pusă la punct de către V. V. Korșak și colab. [108] care o extind ulterior și asupra obținerii polimerilor elementorganici [108—112].

Reacția constă în încălzirea monomerului cu un peroxid organic, iar radicalii formați prin descompunere termică, acționează ulterior asupra monomerului, provocând polimerizarea sa. Astfel dacă se urmărește obținerea poliferocenilenei, reacția este [109]:

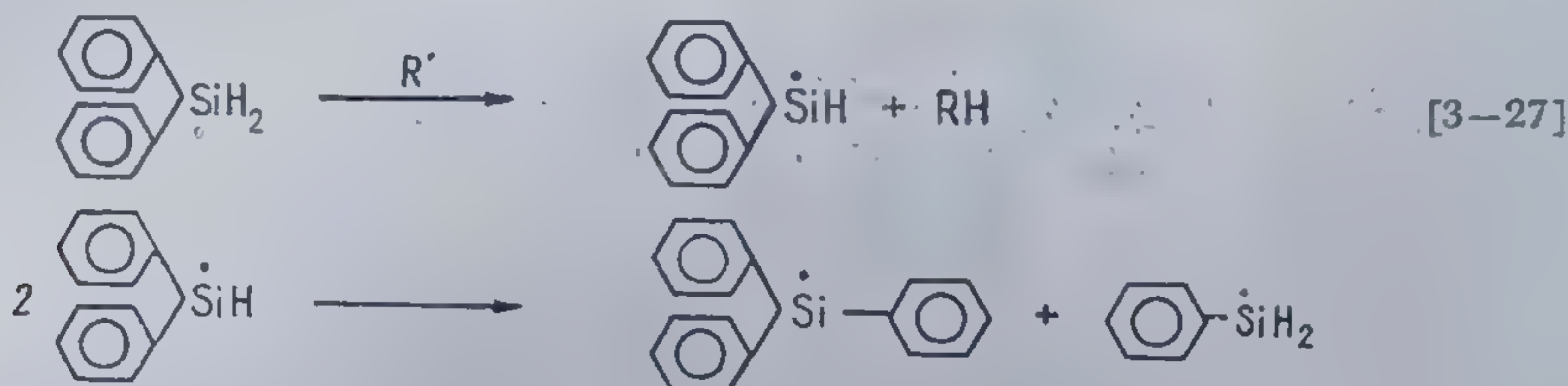




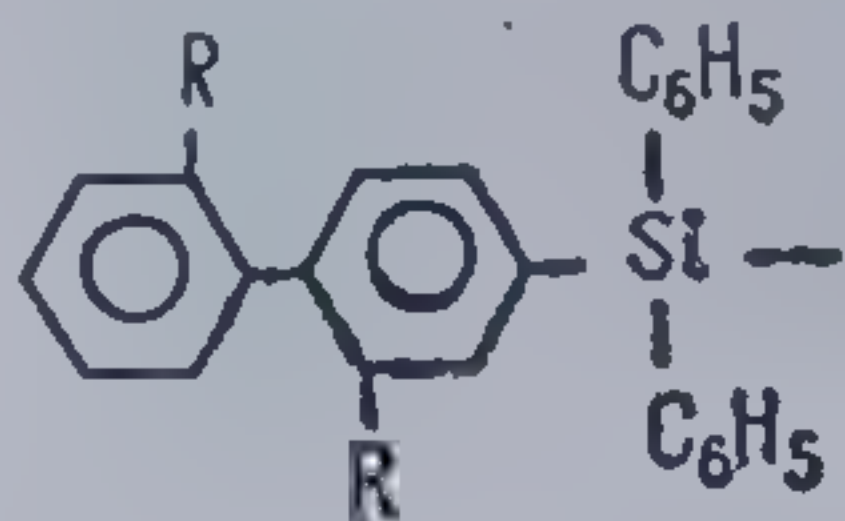
sau, utilizând ca substanță de plecare benzildifenilfosfinatul:



Dezvoltînd această metodă V. V. Korşak reușește noi sinteze [108]. Astfel prin tratarea difenilsilanului cu peroxid de butil terțiar, la temperatura de 200°C, rezultă *radicali trifenilsilanici* capabili să conducă creșterea lanțului pe calea polirecombinării. S-a dovedit [109] că acest proces are la bază scindarea unui atom de hidrogen din molecula monomerului de către inițiator:



Prin transformări ulterioare rezultă *tetrafenilsilan* care participă pe de o parte la creșterea lanțului, iar pe de altă parte, suferă procese de alchilare sub acțiunea produselor de distrucție:



Masa moleculară și implicit proprietățile polimerilor obținuți sînt esențial influențate de raportul monomer: inițiator și de temperatura de lucru (tabela 25).

Analizînd însă un alt sistem — *tetrafenildihidrosiloxan/peroxid de dibutil terțiar*, autorii constată, cercetînd structura polimerilor obținuți, posibilitatea complicării procesului de polirecombinare cu un stadiu preliminar, suplimentar de disproportionare și anume: recombinarea, în cazul dat ar furniza un polimer cu lanțuri liniare, terminate cu atomi de hidrogen [113].

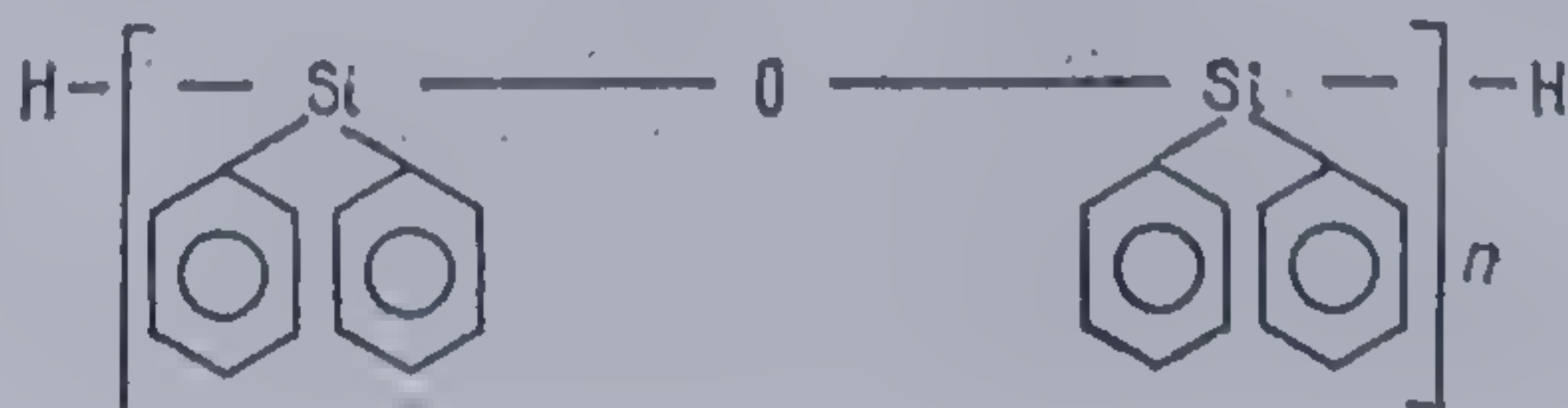
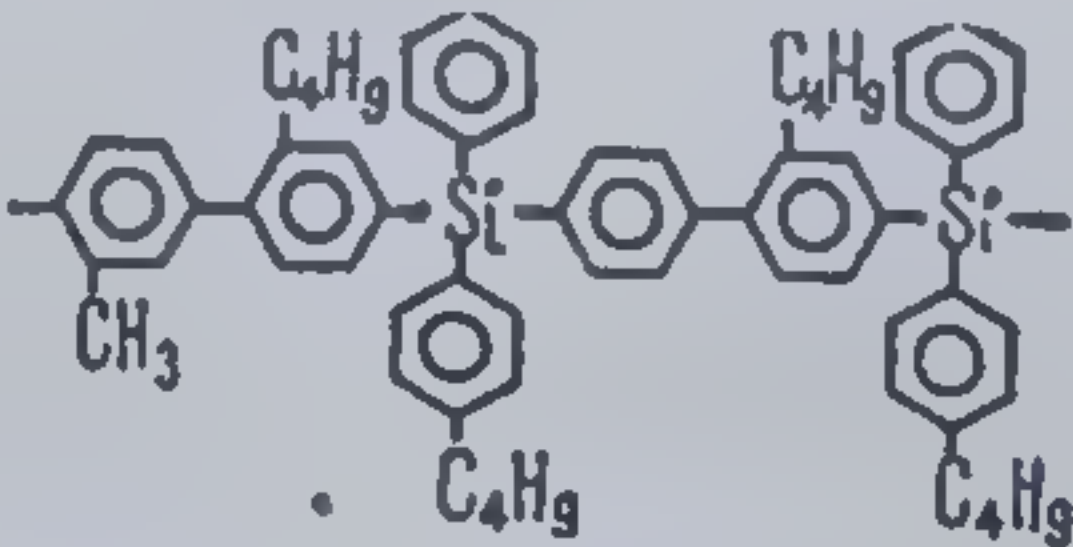
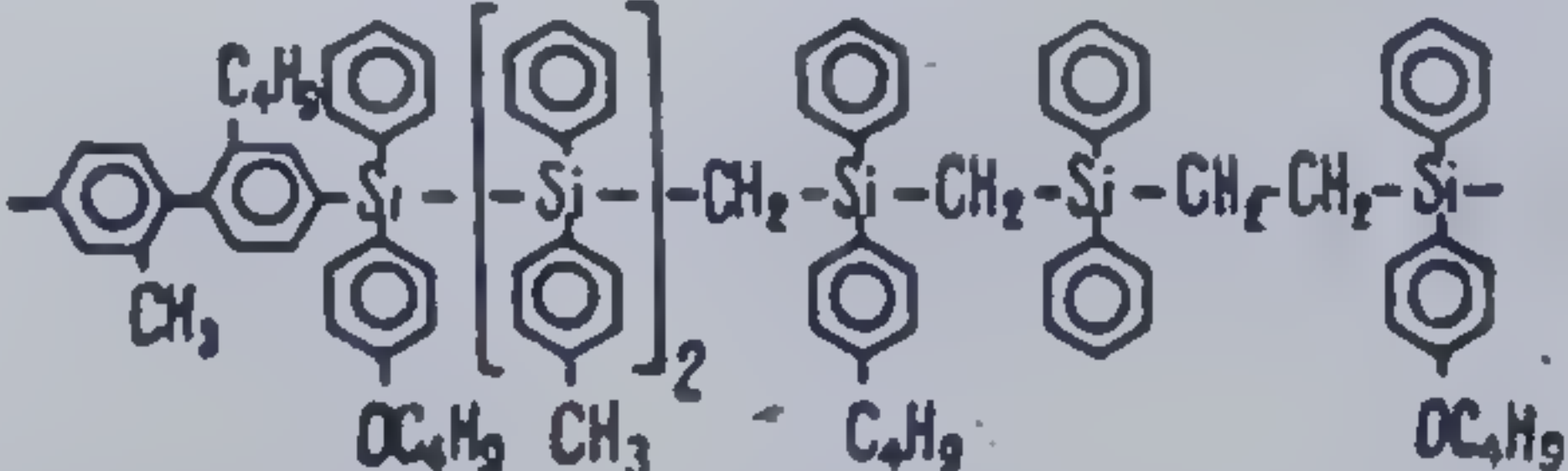
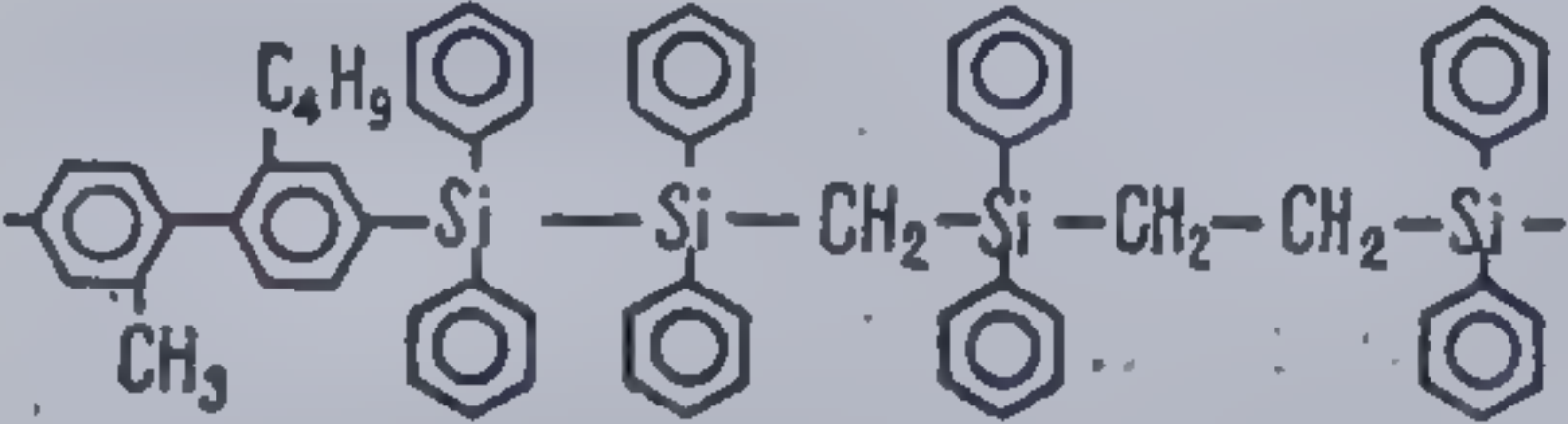
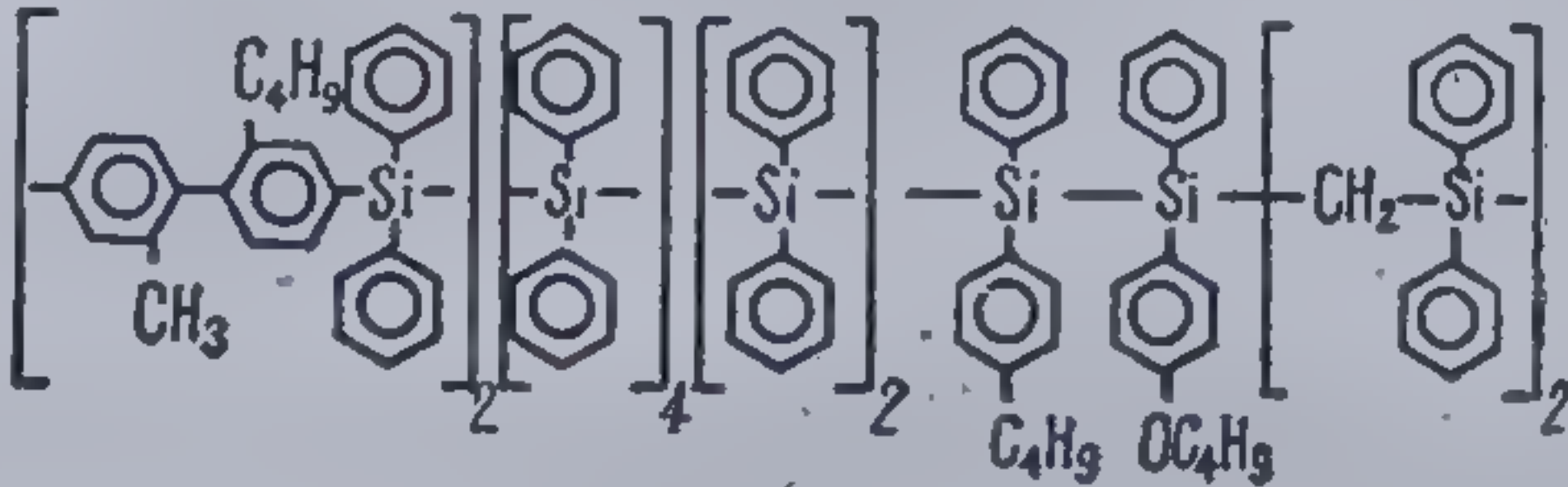
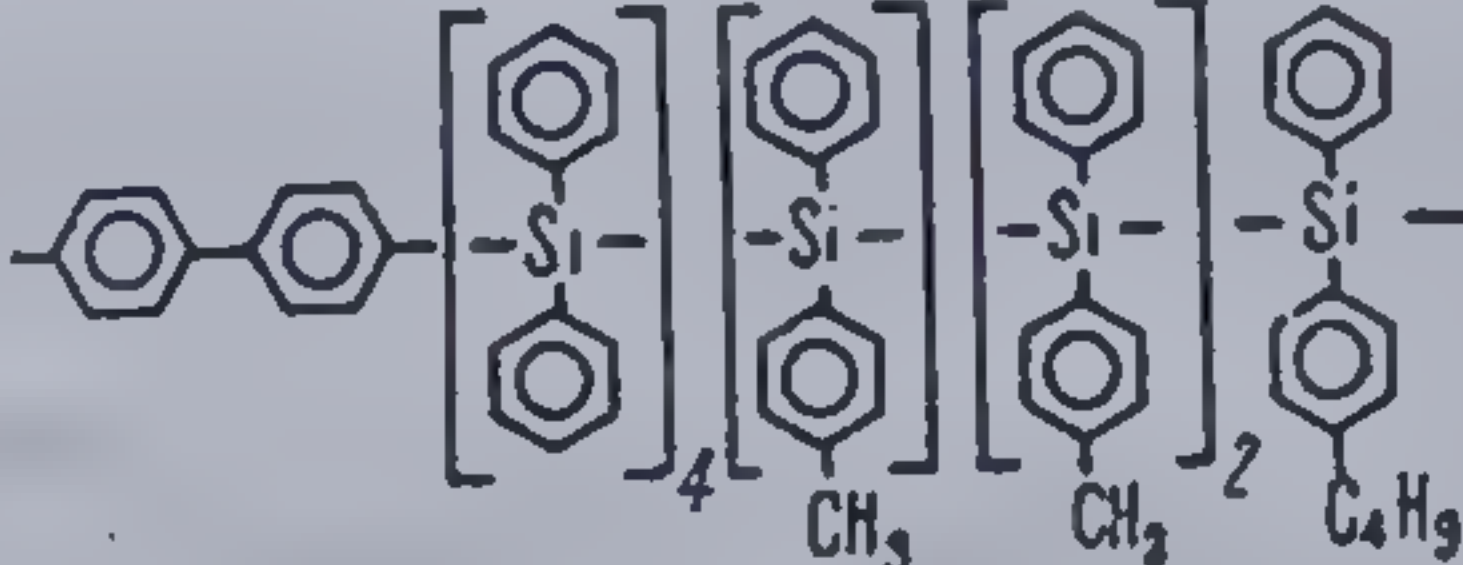




Tabela 25

Dependența structurii polimerilor obținuți prin polirecombinaire de temperatură și raportul monomer : inițiator [111]

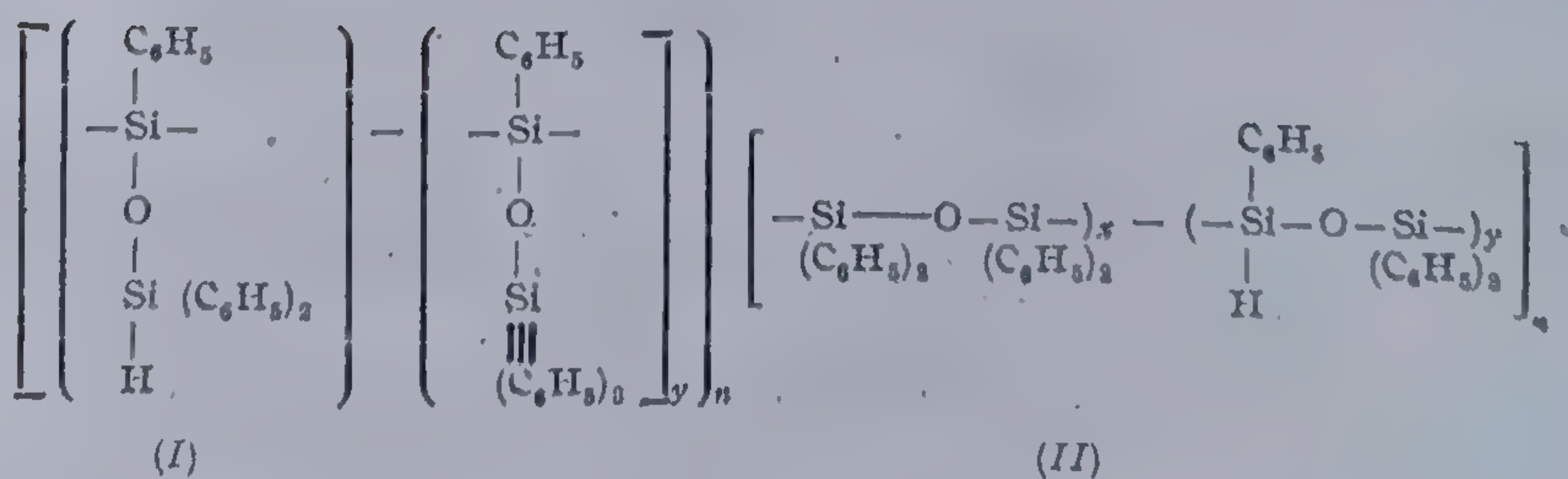
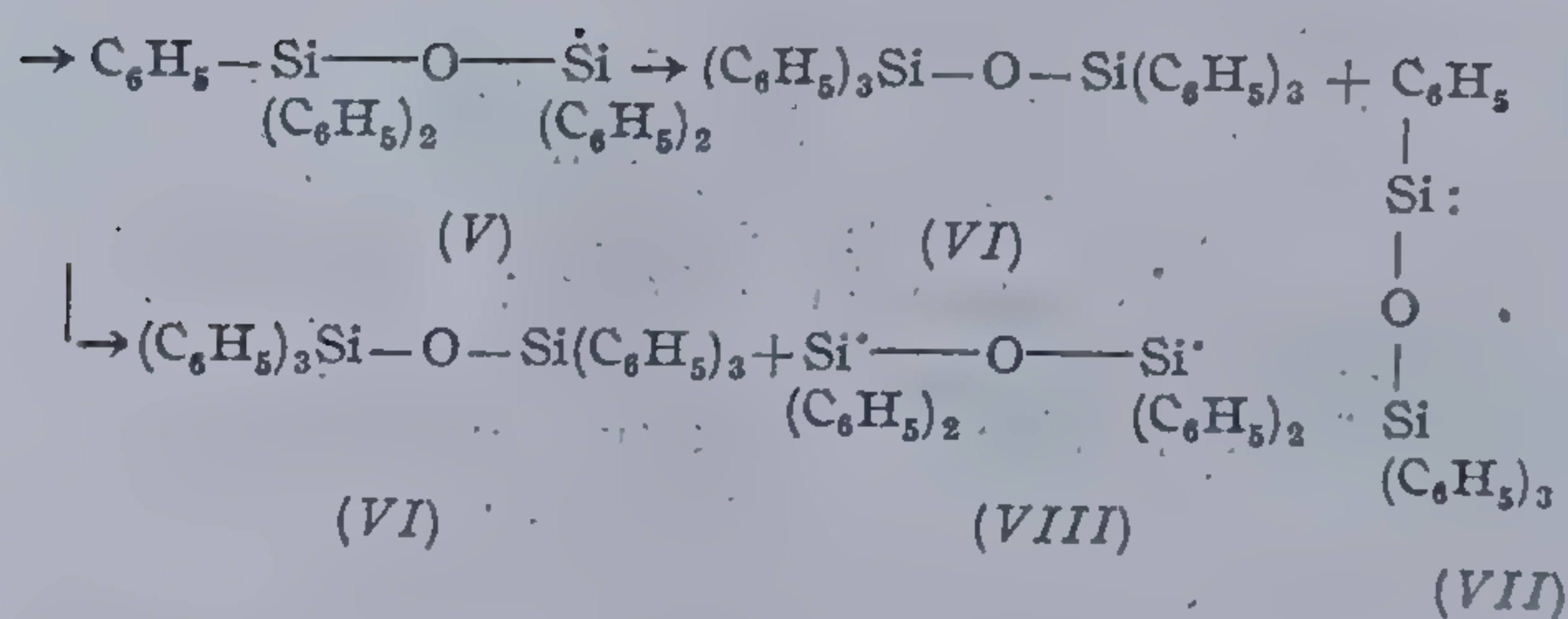
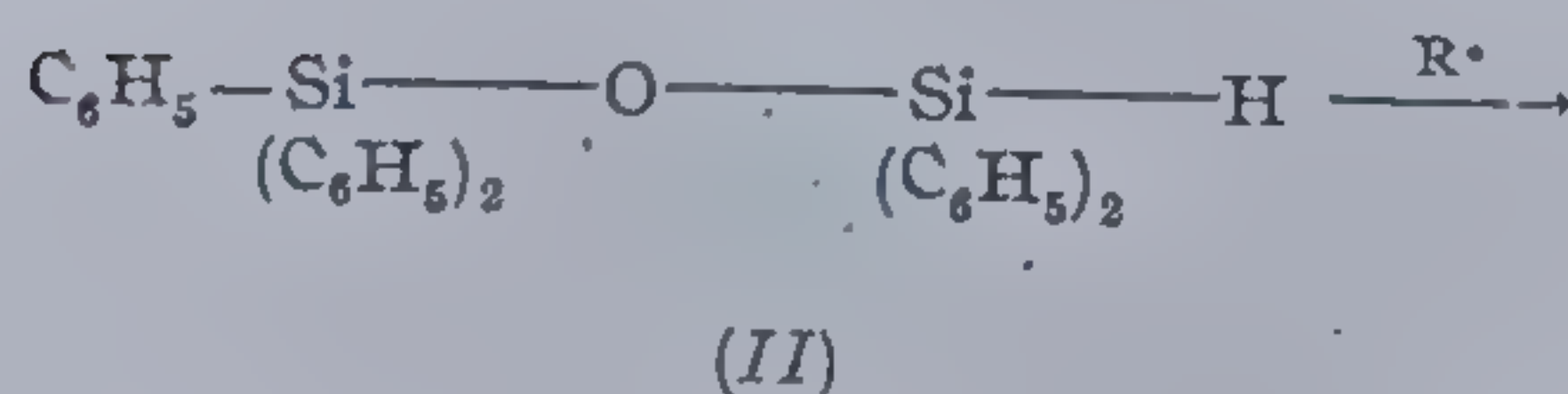
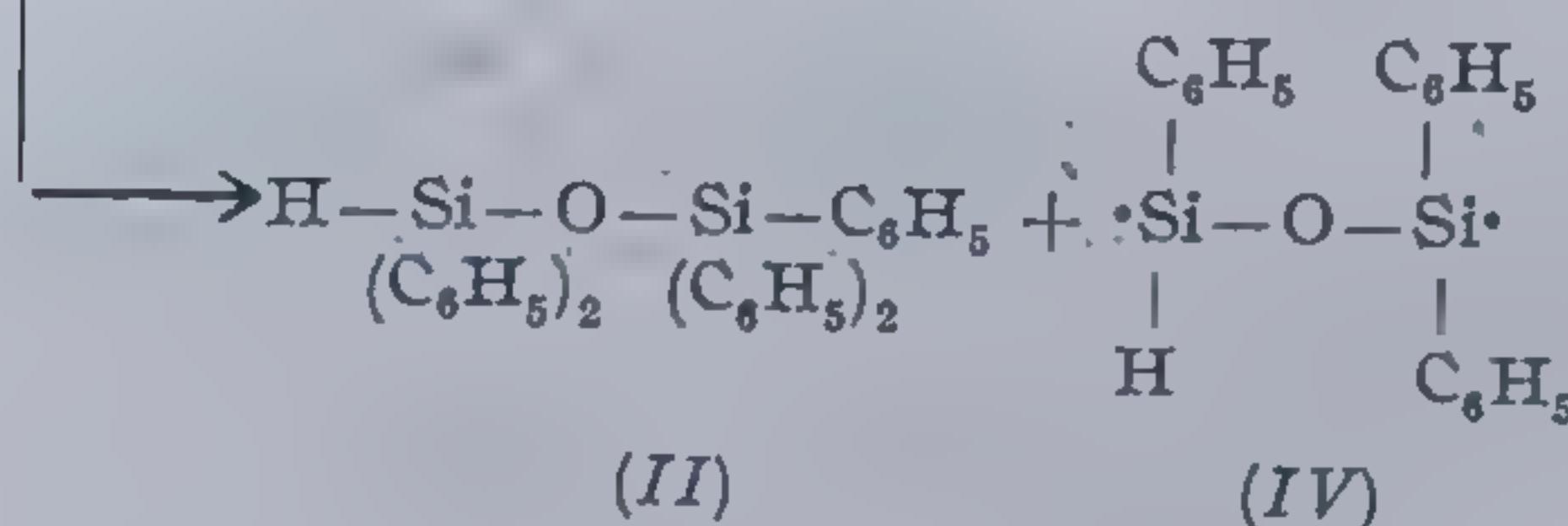
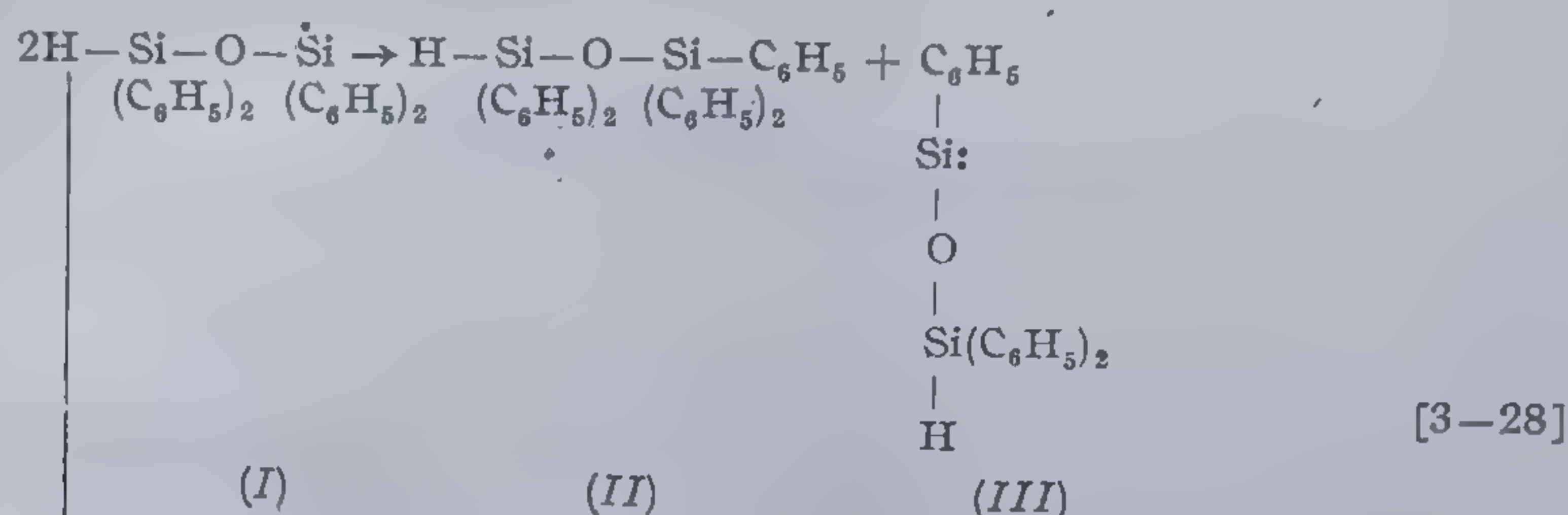
| Temperatura de reacție °C | Nr. moli inițiator la un mol monomer | Formula structurală a polimerului  | Caracteristici |                   |                 |
|---------------------------|--------------------------------------|--|----------------|-------------------|-----------------|
|                           |                                      |  | Rendament %    | Pct. de topire °C | Masa moleculară |
| 200                       | 1,2                                  |   | 30             | 165—180           | 1 530           |
| 220                       | 2,0                                  |  | 48             | 189—198           | —               |
| 220                       | 1,2                                  |  | 31             | 170—182           | 3 650           |
| 180                       | 1,5                                  |  | 38             | 198—206           | —               |
| 180                       | 1,25                                 |  | 12,5           | 180—191           | —               |

Stabilind cantitatea de hidrogen pe cale spectrală (IR) și chimică, autorii găsesc că unitatea structurală a polimerului obținut în condițiile date, conține acest element într-o cantitate ce o depășește pe cea corespunzătoare atomilor terminali cu aproape un ordin de mărime; acest fapt îi conduce la concluzia, că la formarea lanțului iau parte radicali de altă constituție decât cei rezultați prin actul primar al smulgerii unui hidrogen din molecula monomeră.



Această constatare alături de cea experimentală a identificării în mediul de reacție a unor produse saturate de natura pentafenildisiloxanului (II) și hexafenildisiloxanului (VI) atestă ideea desfășurării *reacției de disproporționare* a primului radical monomer format, generînd produse biradicalice, care polimerizează ulterior după un mecanism înlănțuit.

Realizarea disproporționării, cunoaște două variante, în baza cărora autorii formulează două posibilități structurale (I) și (II), pentru polimerii astfel obținuți:





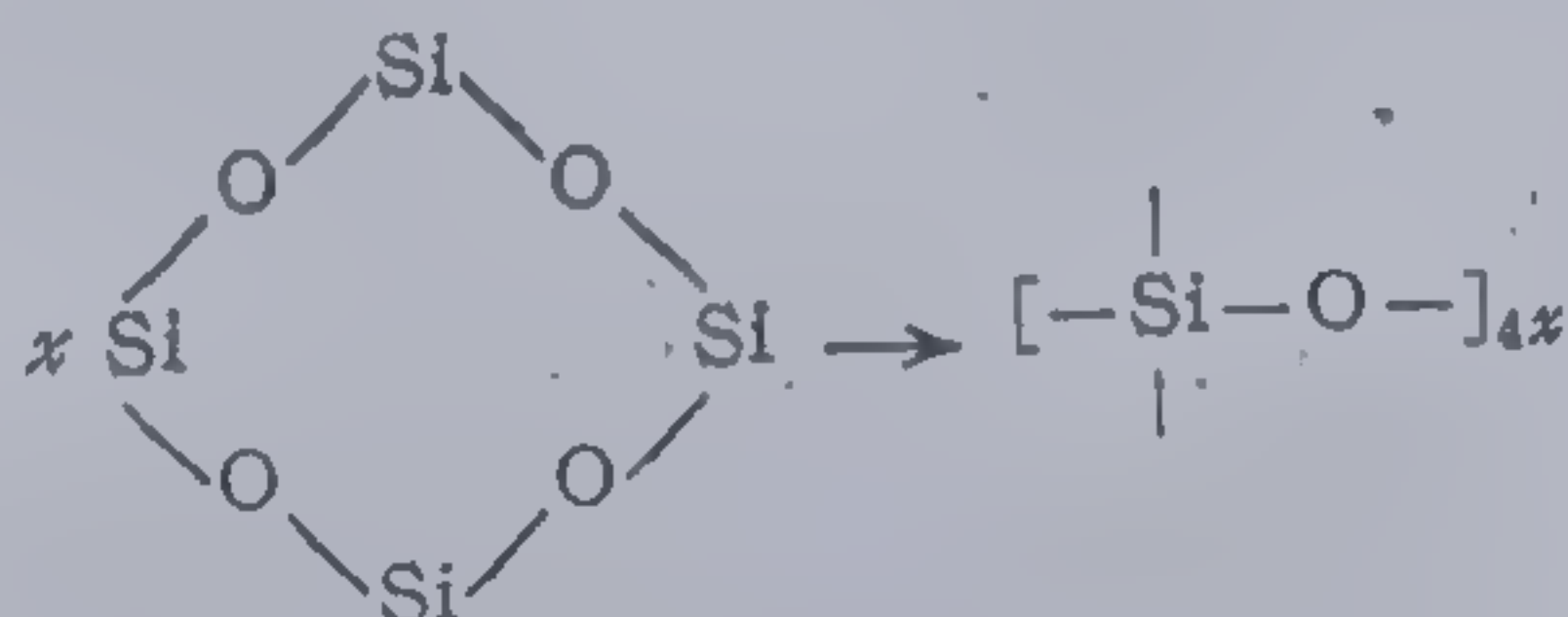
Datele experimentale confirmă manifestarea în structura polimerului mai ales a formei (I).

În literatura de specialitate [114] se arată că unii monomeri silanici sînt ei înșiși capabili ca prin descompunere termică să elibereze radicali, care interacționînd cu moleculele inițiale produc di- sau trimerizarea lor, putînd fi astfel luați în considerare la obținerea polimerilor pe calea polirecombinării:

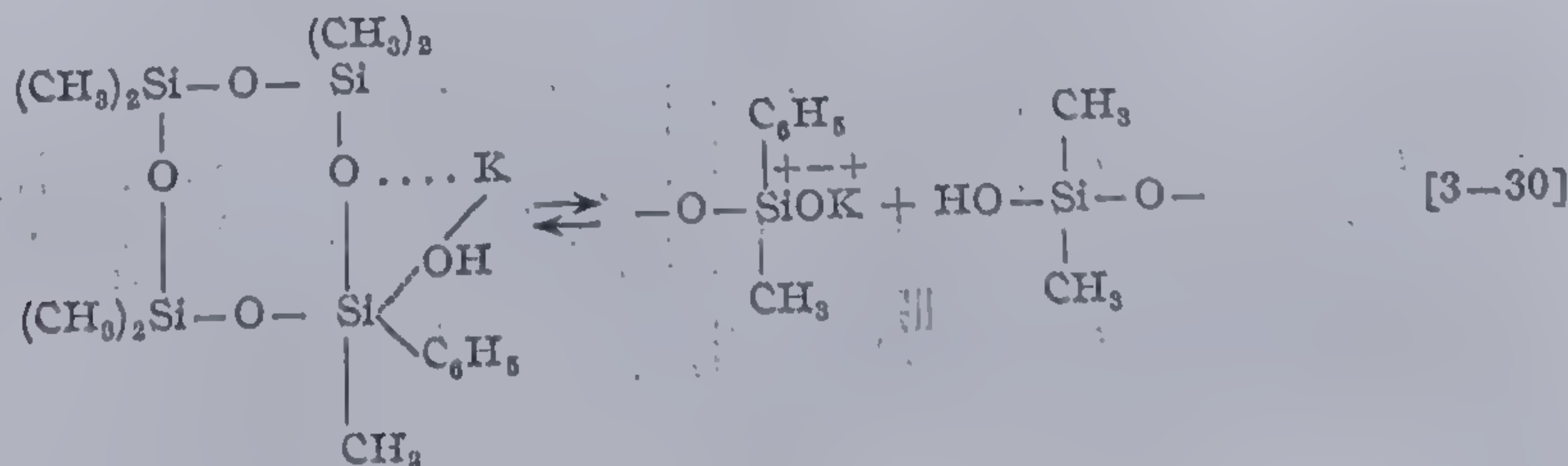


### 3.4. POLIMERIZAREA CICLURILOR

Reacția de polymerizare a combinațiilor anorganice heterociclice se utilizează larg pentru sinteza polimerilor cu lanțuri anorganice. În literatură se acordă o deosebită atenție mai ales cercetării reacției de polymerizare a organociclosiloxanilor [49]:

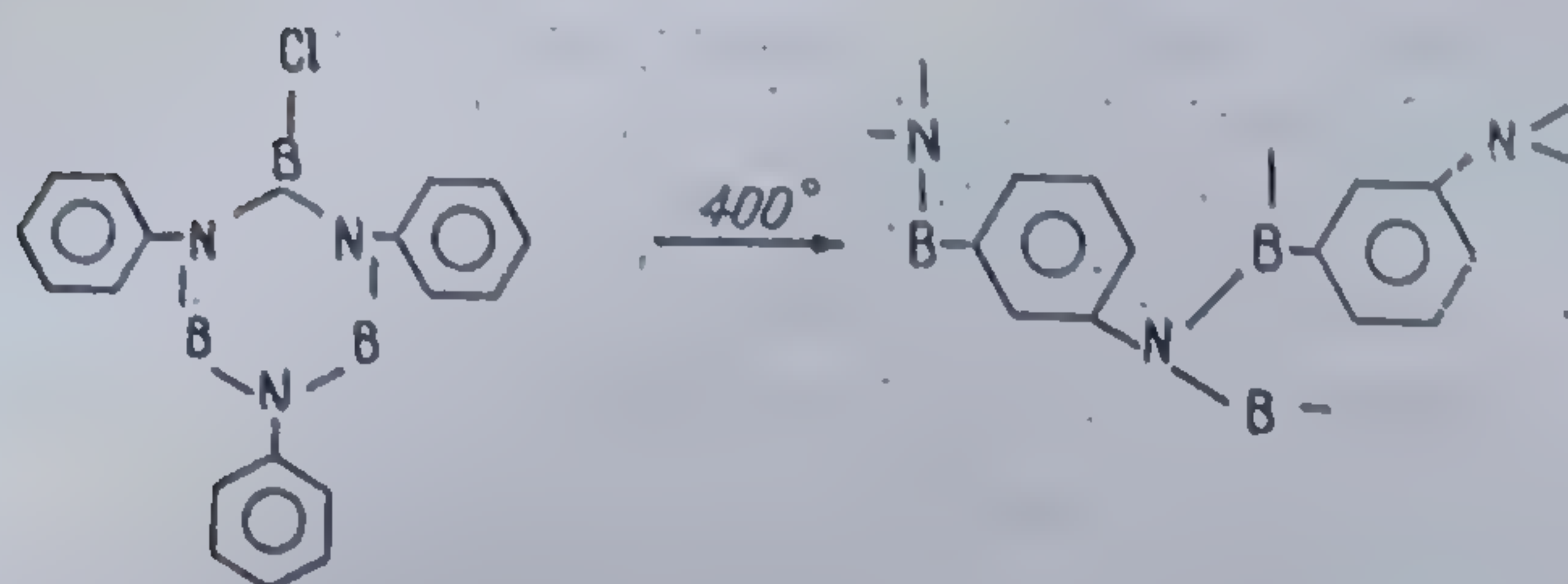
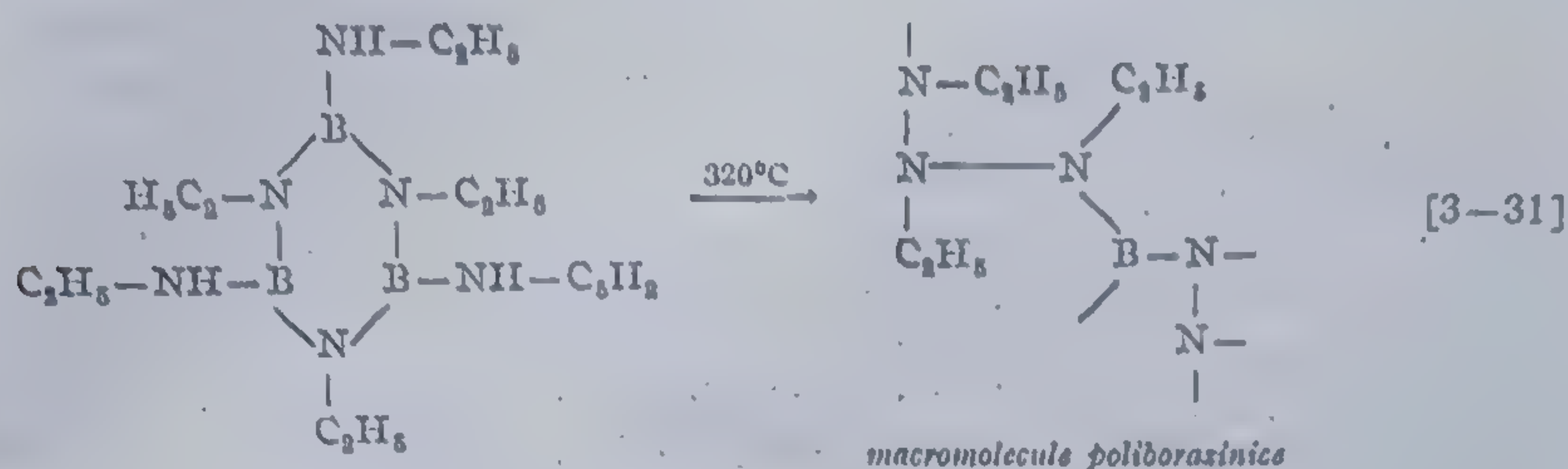


Se constată [115] că reactivitatea ciclurilor este esențial influențată de natura grupelor organice ce se unesc cu atomul de siliciu. Astfel în cadrul dimetilciclotetrasiloxanilor substituiți se observă că introducerea unui *substituent electronodonor* conduce la scăderea capacității de reacție în procesul de polymerizare și invers în prezența celor *electronoacceptori*-ridicarea sa. Aceasta arată că actul primar al reacției este atacul efectuat de către *grupa nucleofilă* —OH asupra atomului de siliciu mai electropozitiv, conform schemei:





Sau alte exemple, bazate pe desfacerea termică a *ciclurilor borazinice* (116–118):



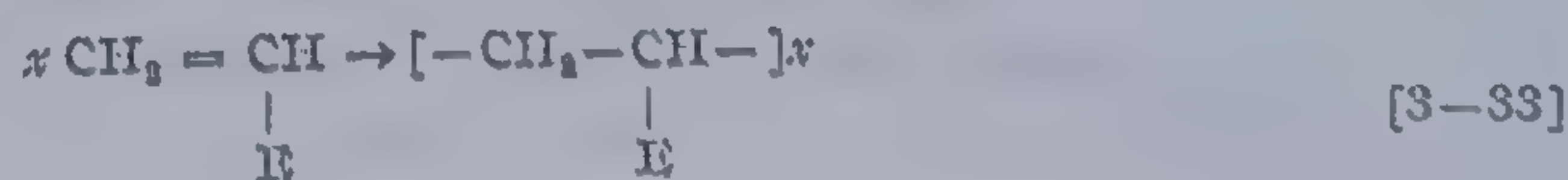
polimer fuzibil la 300–360°, solubil în cloroform, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, etc.

R. W. Klüber și J. W. Lewis [119] au arătat de asemenea posibilitatea obținerii polimerilor de coordinație prin polymerizarea ciclurilor. În acest caz, inițial se formează monomeri și dimeri ciclici, care ulterior, în stare topită, polimerizează ușor.

Polimerizarea monomerilor ciclici se poate realiza atât termic cât și sub acțiunea radiațiilor ionizante.

### 3.5. POLIMERIZAREA MONOMERILOR ELEMENTORGANICI

Reacția de polymerizare nu permite obținerea macromoleculelor heterocatenare elementorganice, întrucât pînă în prezent nu se cunosc monomeri caracterizați prin legătura dublă carbon-element de tipul  $>C=E$ . În schimb prin polymerizarea monomerilor elementovinilici rezultă polimeri constituiți din *carbocatene* în care elementul apare ca substituent lateral:

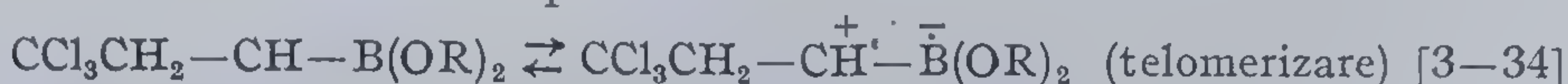




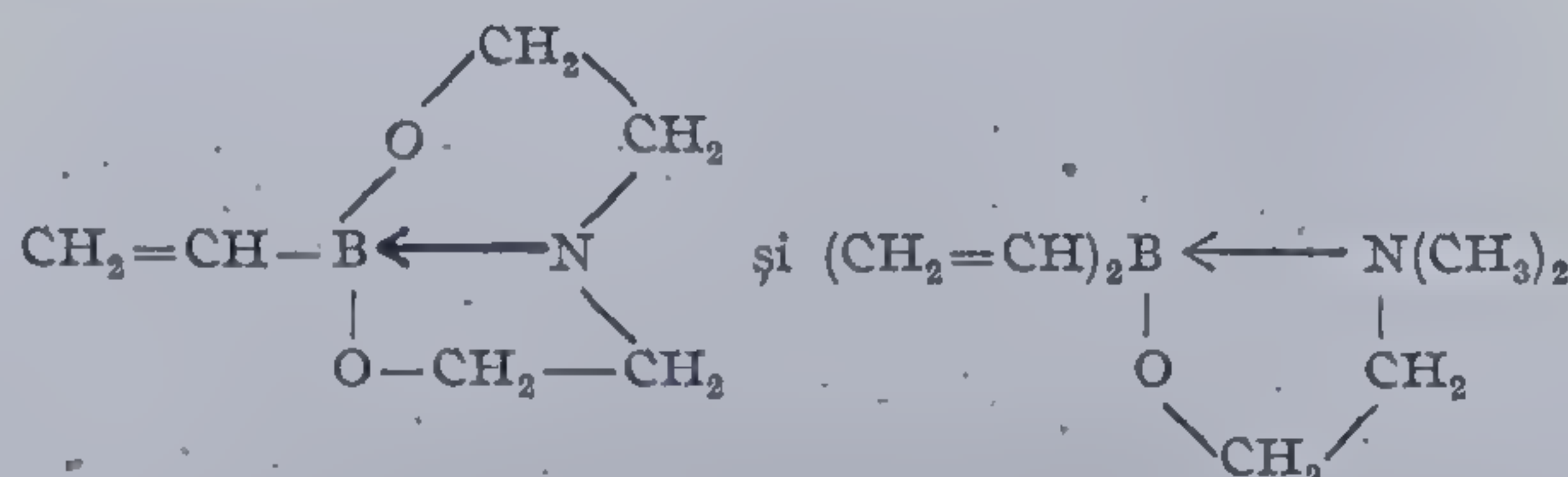
Vom încerca să ilustrăm acest tip de reacție, printr-o serie de exemple sistematizate în funcție de apartenența elementului la diferitele grupe ale sistemului periodic.

Nu s-a comunicat pînă în prezent obținerea polimerilor de tipul  $[-CH_2-CHLi-]_n$ , plecînd de la vinillitiu, dar ei pot rezulta în schimb prin metalarea unui lanț preformat. S-a reușit astfel metalarea polistirenului prin introducerea în poziție  $\alpha$  în raport cu fenilul a sodiului, sau a poli-dienelor (poliizopren, polibutadienă), lucrînd cu *n*-butillitiu [120]. Uneori combinația metalată nu interesează decît ca intermediar pentru obținerea unor copolimeri grefați [121].

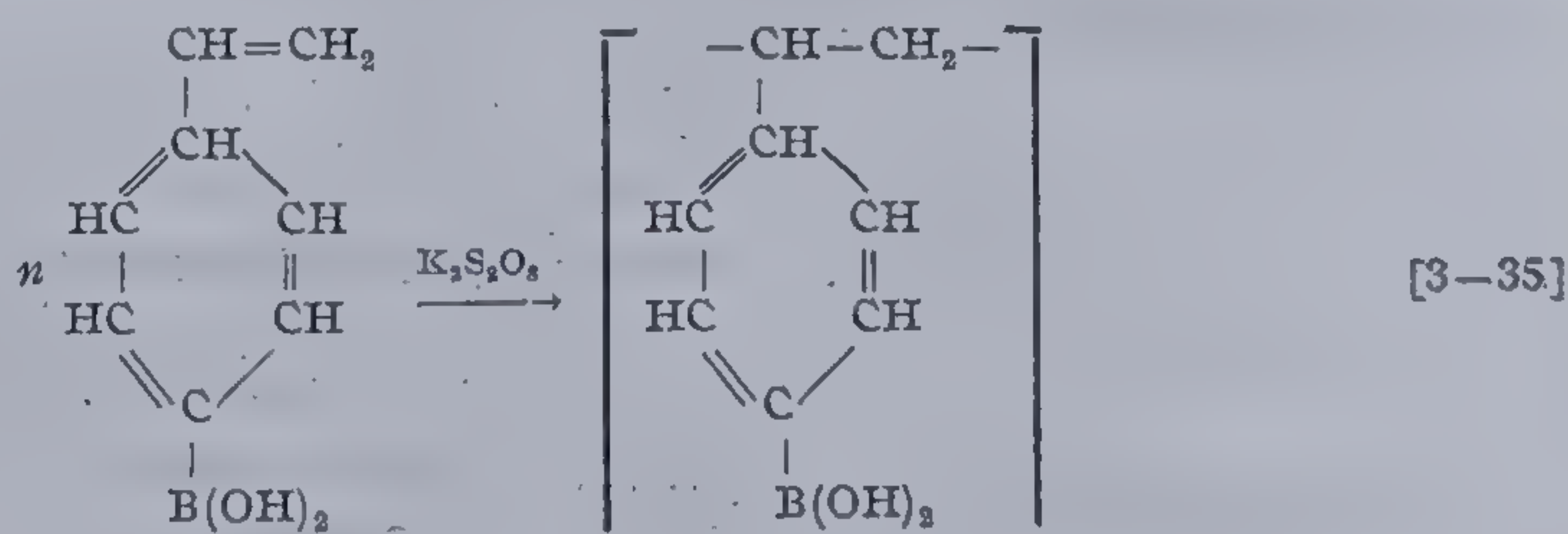
În grupa III, combinațiile vinilice ale borului polimerizează ușor. În prezența oxigenului și a peroxizilor, acidul vinilboric și esterii săi trec lesne în materiale ceroase transparente, apa și inhibitorii clasici întrerupînd aceste reacții [122]. Atunci cînd radicalul în creștere se stabilizează prin delocalizarea electronilor de pe orbita la  $p_z$ , polimerizarea decurge foarte greu sau chiar devine imposibilă:



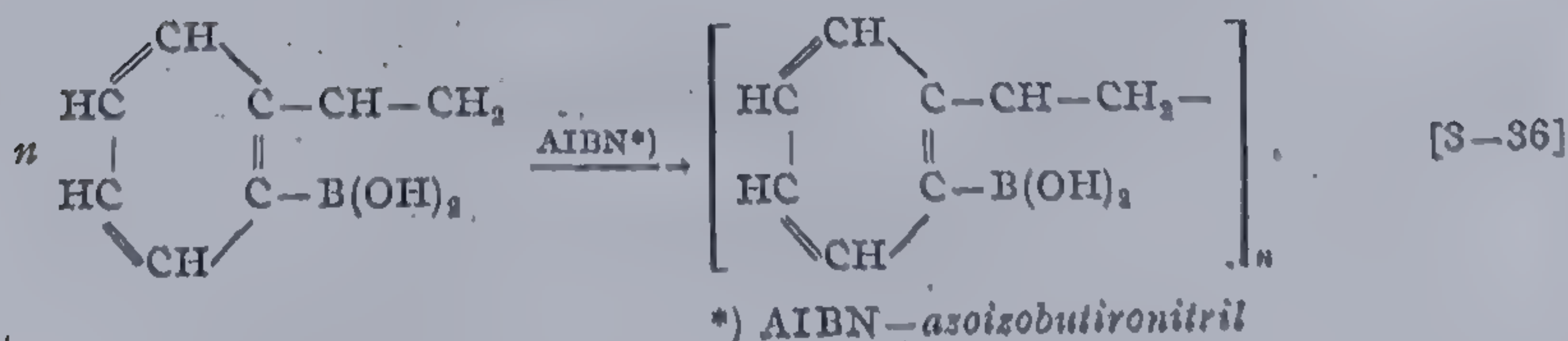
sau la polimerizare:



Combinațiile cu bor de tipul  $CH_2=CH-RBX_2$  polimerizează de asemenea fără dificultate. S-au obținut polimeri ai acidului *p*-vinilbenzenboric și *o*-vinilbenzenboric [123]:



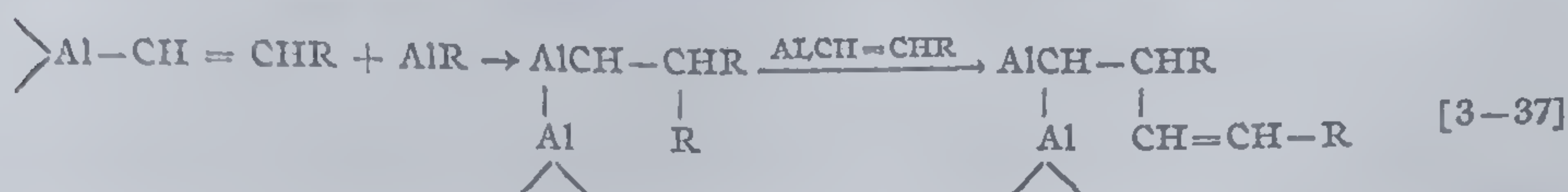
sau



\*) AIBN — azoizobutironitril



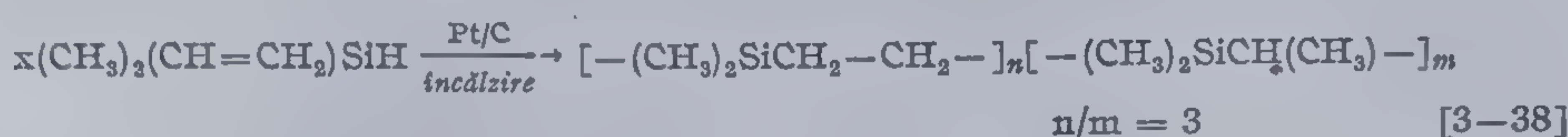
Derivații vinilici ai aluminiului polimerizează ușor, putând prezenta și reticulări atât datorită legăturii Al-C cât și dublei legături vinilice:



Încercările de a polimeriza combinațiile vinilice ale magneziului în tetrahidrofuran, ca inițiatori radicalici nu au fost încununate de succes; în schimb *clorura de vinilmagneziu* s-a dovedit un bun *inițiator* pentru polimerizarea anionică a acrilonitrilului, metacrilatului de metil și stirenului [124].

Fără îndoială cei mai numeroși polimeri elemento-vinilici sînt pe bază de siliciu.

Prin încălzirea silanilor cu catalizatori de platină rezultă în genere produse cu masă moleculară mică [122, 125—127]:

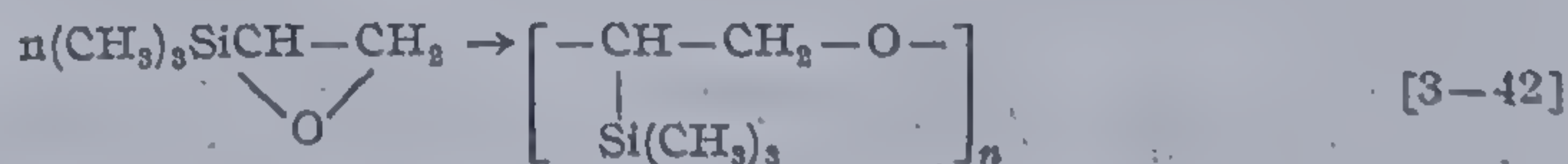
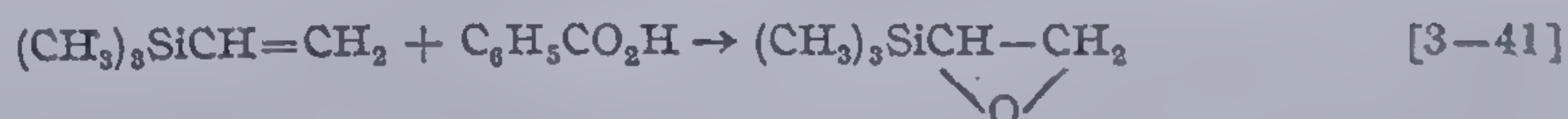
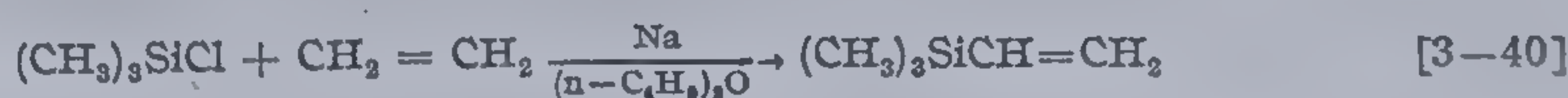


Recent [128], utilizîndu-se un catalizator modificat, de platină s-a reușit și obținerea combinațiilor cu masă moleculară ridicată, reacția fiind condusă la 130° și durate reduse (30 min):



În general polimerii și copolimerii vinilsilanilor se prepară cu inițiatori radicalici, la presiuni și temperaturi ridicate [129—134].

Uneori plecînd de la vinilsilani se obțin alți polimeri decît poli (vinilsilani) [135]:



Trecînd la cercetarea posibilității elementelor din grupele V—VIII, de a furniza polimeri, vom mai prezenta cîteva exemple, caracteristice.

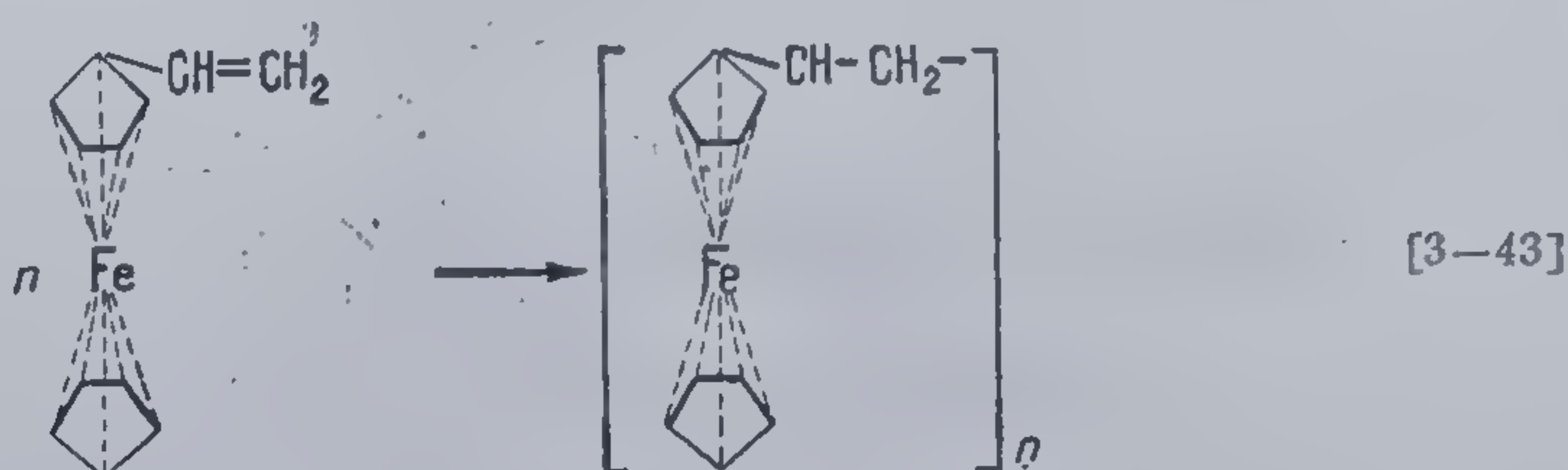
Astfel, s-au putut obține polimeri vinilici cu fosfor, care spre deosebire de cei cu azot, (polivinilazida explodează ușor la o slabă încălzire) sînt termo-



stabili [136]. S-a preparat astfel un polimer rezistent la temperatură prin tratarea diclorurii acide a acidului vinilfosforic,  $\beta$  substituit cu *protonodonori*, la temperaturi ridicate. Recent [137], s-a reușit de asemenea polimerizarea *bis cloretilvinilfosfinei* la  $-78 - +40^\circ\text{C}$ , prin inițiere radicalică.

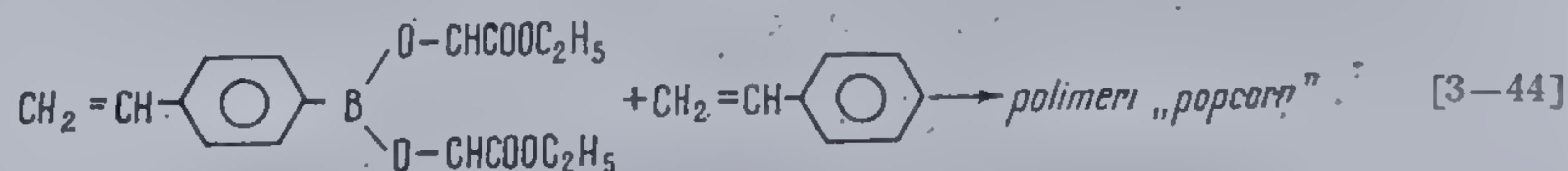
*Parafenilvinilsulfona* polimerizează ușor în prezența unui inițiator (AIBN spre exemplu) spre deosebire de fenilvinileteri care nu homopolimerizează [138].

*Vinilferocenul* este amplu discutat în literatura de specialitate, ca fiind capabil să conducă la polimeri cu proprietăți magnetice interesante [139—143]. Polimerizarea se poate efectua termic, lucrând la  $70-80^\circ\text{C}$  în prezența AIBN, sau prin iradiere ultravioletă utilizând ca inițiator peroxidul de benzoil:



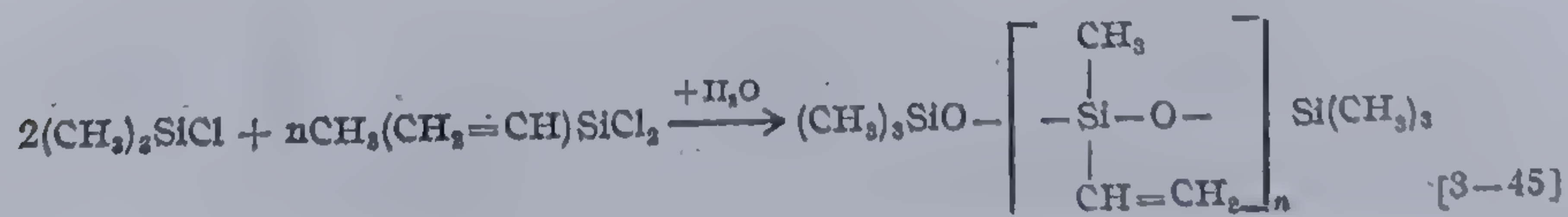
Dacă majoritatea monomerilor elementovinilici polimerizează greu sau nu homopolimerizează, copolimerizarea s-a dovedit o metodă cu mult mai largi posibilități pentru obținerea polimerilor cu unități structurale elementovinilice [144—161].

Reținem în continuare câteva exemple mai semnificative. Astfel copolimerizarea vinillitiului cu stirenul, sau a acidului *p*-vinilboric conduce principial la polimeri de tip „*popcorn*” (*proliferanți*):



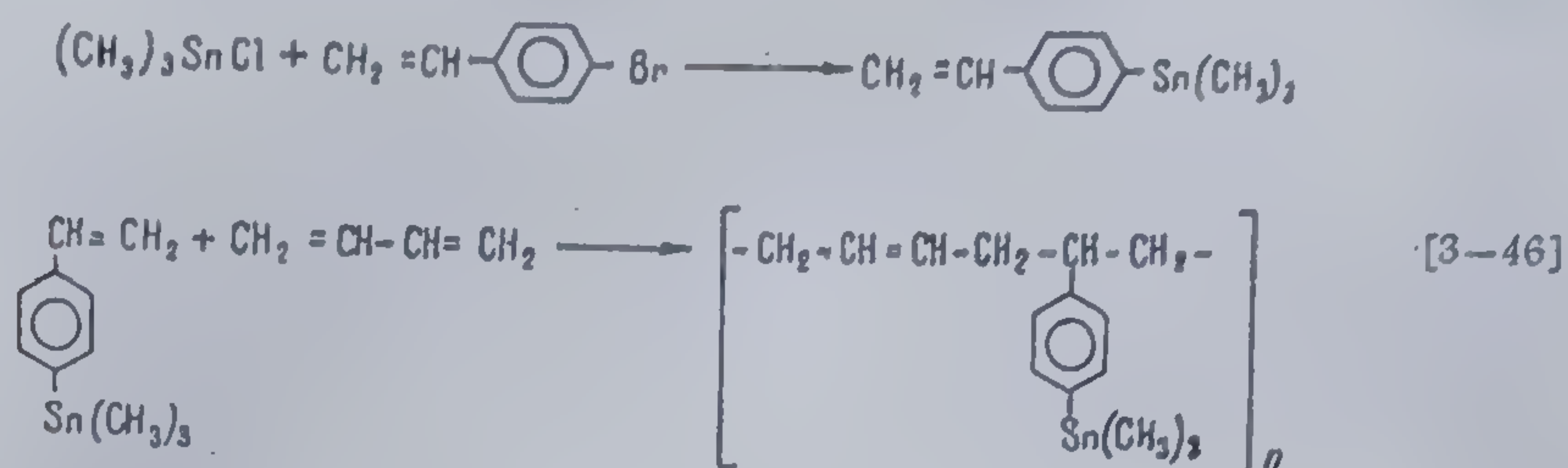
Gruparea boranică din copolimer rămâne parțial disponibilă pentru reacții chimice obișnuite: astfel apa oxigenată scindează legătura C—B generând un polimer neelementorganic, cu apa se eliberează acidul boric, iar acțiunea *o*-fenilendiaminei generează dihidrobenzobordiazol.

De asemenea copolimerizarea metilvinilsiloxanilor, caracterizați prin grupe terminale trimetilsiloxanice cu metilhidrurisiloxani [161]:



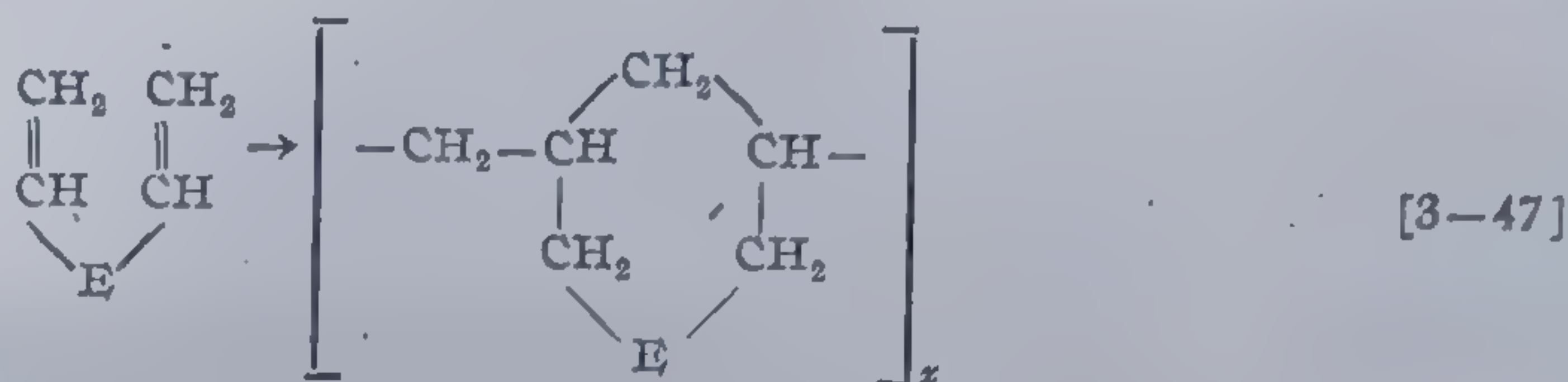


Un elastomer interesant se obține prin copolimerizarea butadieni cu *p*-vinilfeniltrimetilstaniu [162]:



### 3.6. CICLOPOLIMERIZAREA

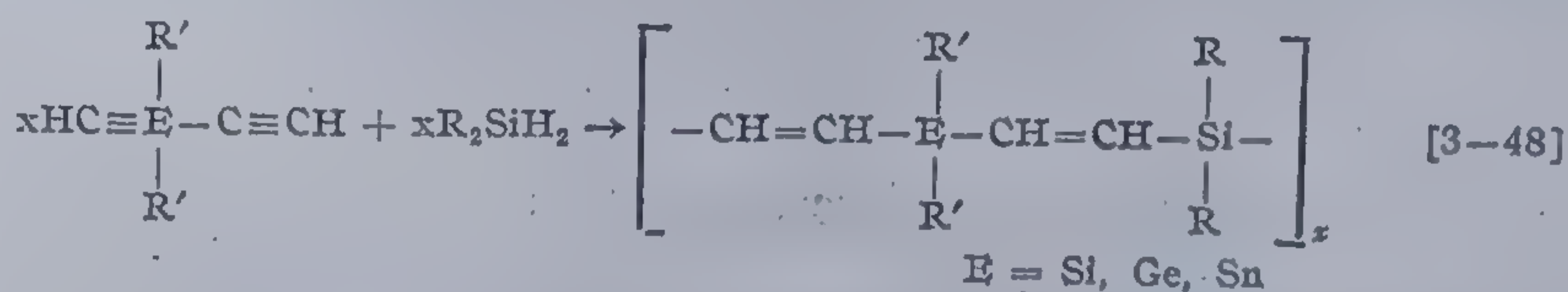
Ciclopolimerizarea reprezintă o metodă, utilizată cu succes la obținerea polimerilor elementorganici conținând heterocicluri ca unitate structurală:



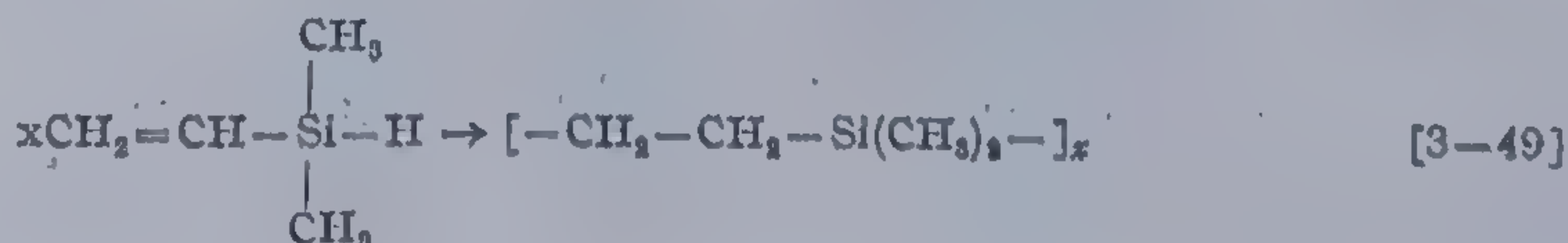
### 3.7. COPOLIMERIZAREA PRIN MIGRARE

Numeroși cercetători [163–170] au reușit să obțină polimeri elementorganici heterocatenari pe această cale. Astfel:

— copolimerizarea derivaților dietilici ai siliciului, germaniului, staniului cu dialchilsilanii:

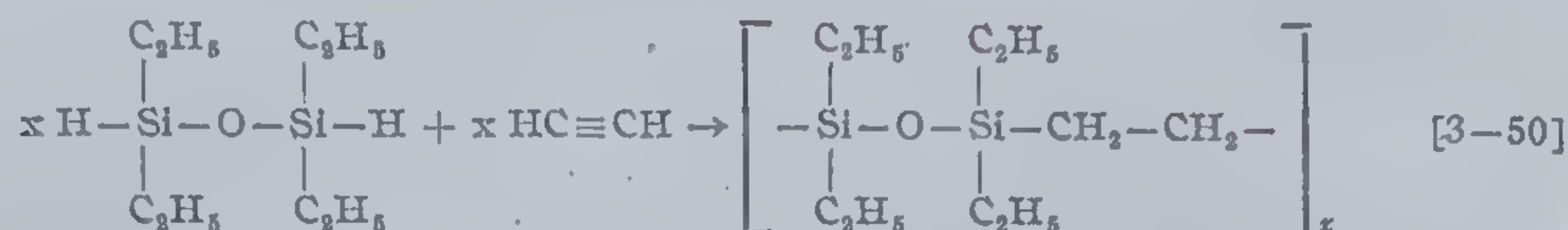


— obținerea polimerilor conținând siliciu pe calea polymerizării prin migrarea hidrurilor silanice:

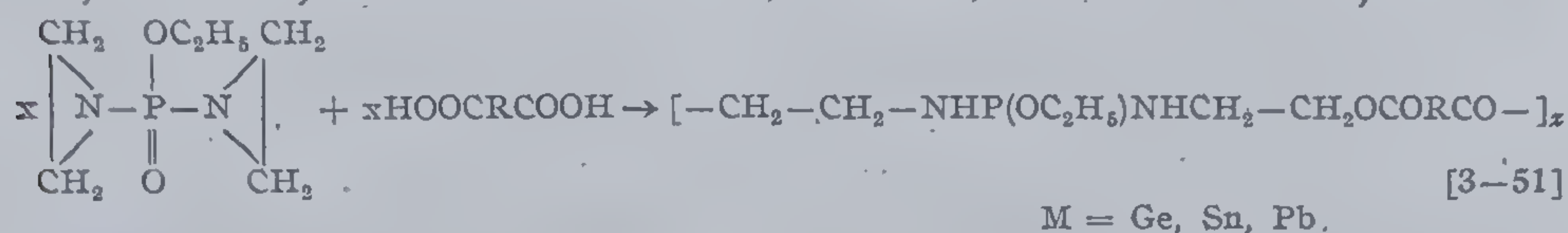




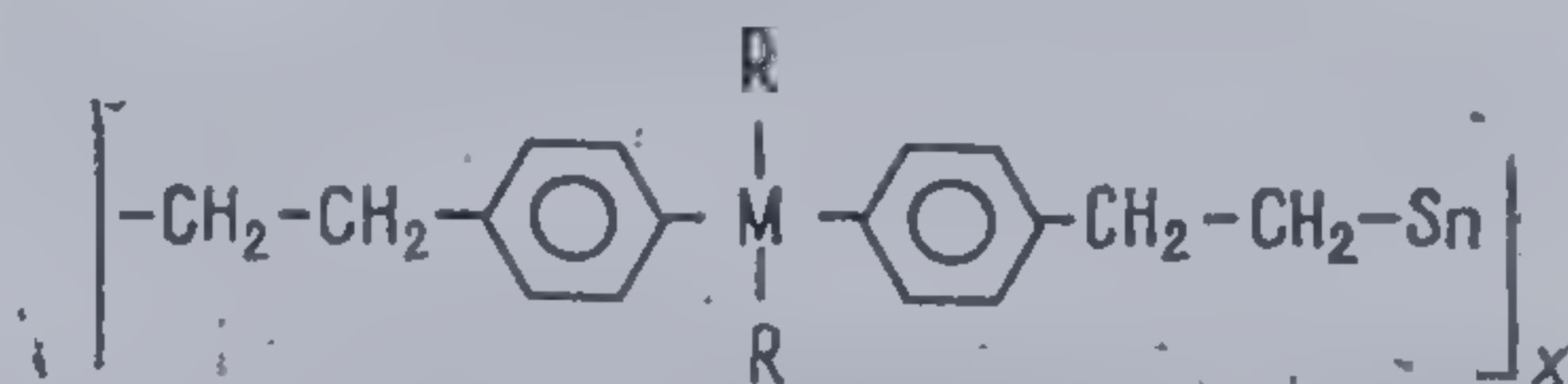
— copolimerizarea cu acetilena:



Un caz interesant este realizarea prin copolimerizare migratoare a polimerilor fosfoorganici, plecând de la dietilenamida acidului fosforic, care adăunează ușor la acizi dicarbonici, diaminei, etc. conform reacției:



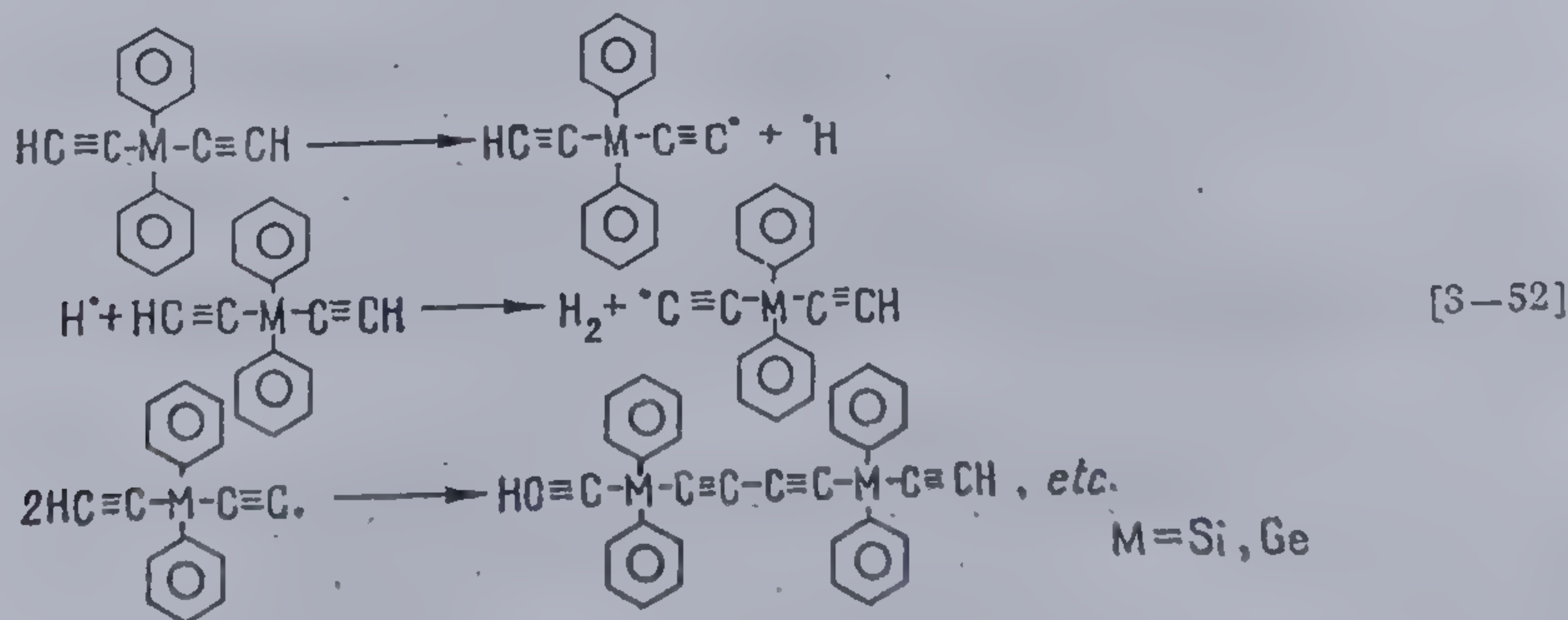
În sfârșit, reacția dintre dihidrura de difenilplumb și derivații di, *p*-stirenici ai germaniului, staniului, plumbului se desfășoară în același mod generând lanțuri ce conțin două sau mai multe elemente:



### 3.8. POLIDEHIDROCONDENSAREA

V. V. Korșak și colab. [171] au pus la punct o nouă cale de obținere a polimerilor elementorganici, conținând legături chimice triple acetilenice alături de element și conferind proprietăți speciale compușilor astfel obținuți. Reacția este însoțită de degajarea hidrogenului și decurge la temperaturi de 180–200°C. Lanțul macromolecular are ca unitate structurală

$\left[ -\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$  și rezultă prin următorul mecanism:



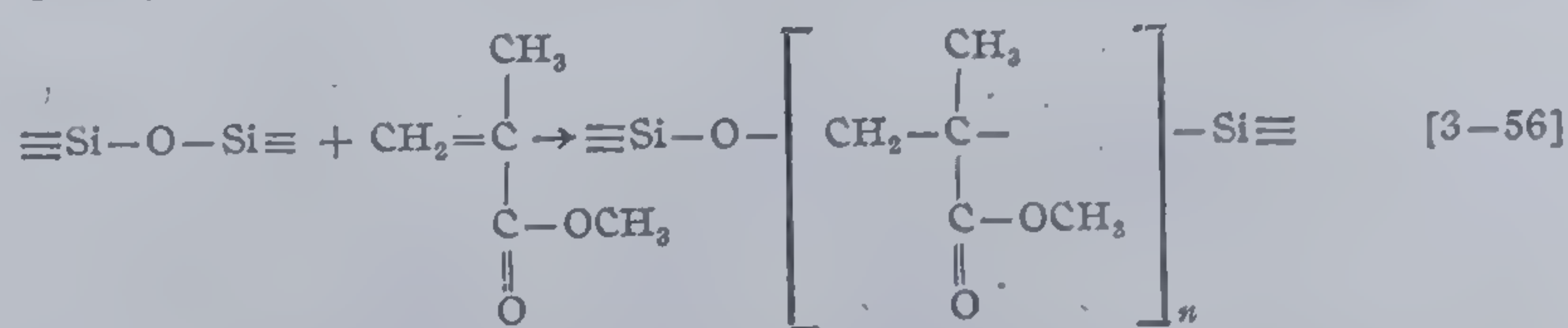




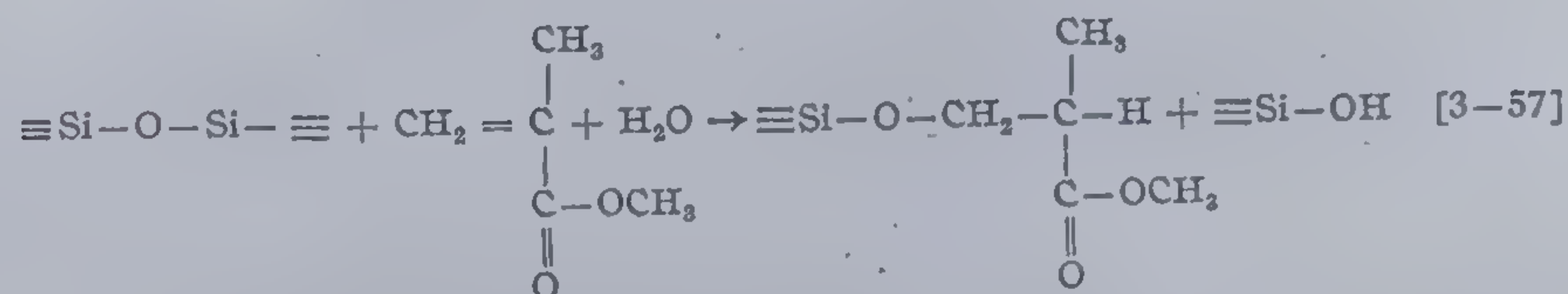


În același mod tratând poli(clorura de vinil) cu naftalinidele metalelor alcaline și utilizând aceiași monomeri, a fost posibilă obținerea copolimerilor corespunzători grefați.

În sfârșit, un alt drum este acela al grefării polimerilor anorganici cu monomeri vinilici. Astfel nisipul de cuarț prin prelucrare mecano-chimică în prezența metacrilatului de metil se transformă în bloccopolimeri sau copolimeri grefați de forma [177]:



sau în prezența apei:



Polimeri elementorganici s-au mai obținut prin grefarea stirenului, 2-metil-5-vinilpiridinei, metacrilatului și acrilatului de metil pe poli(trifluorocloretenă) [178], a acetatului de vinil pe teflon [179], a stirenului pe poli(clorura de fosfonitril) [180], prin iradierea lor cu radiații  $\gamma$  ale  $\text{Co}^{60}$ .



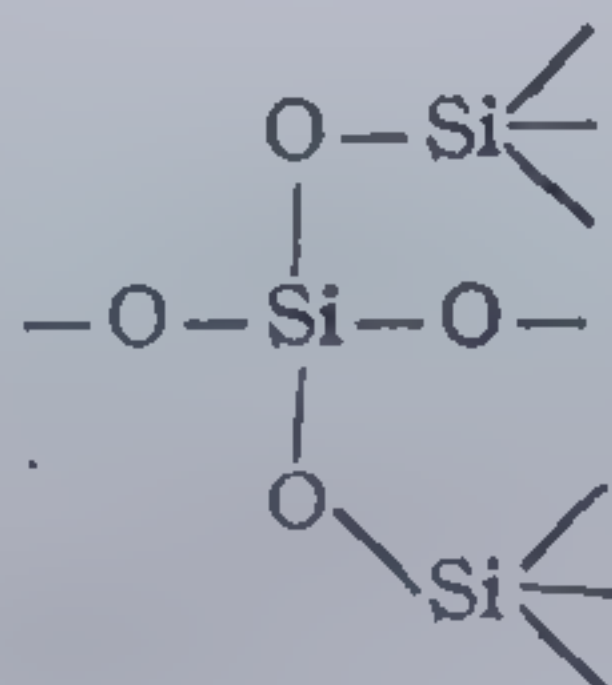
## 4.

### POLIMERI ELEMENTORGANICI PROPRIU-ZIȘI

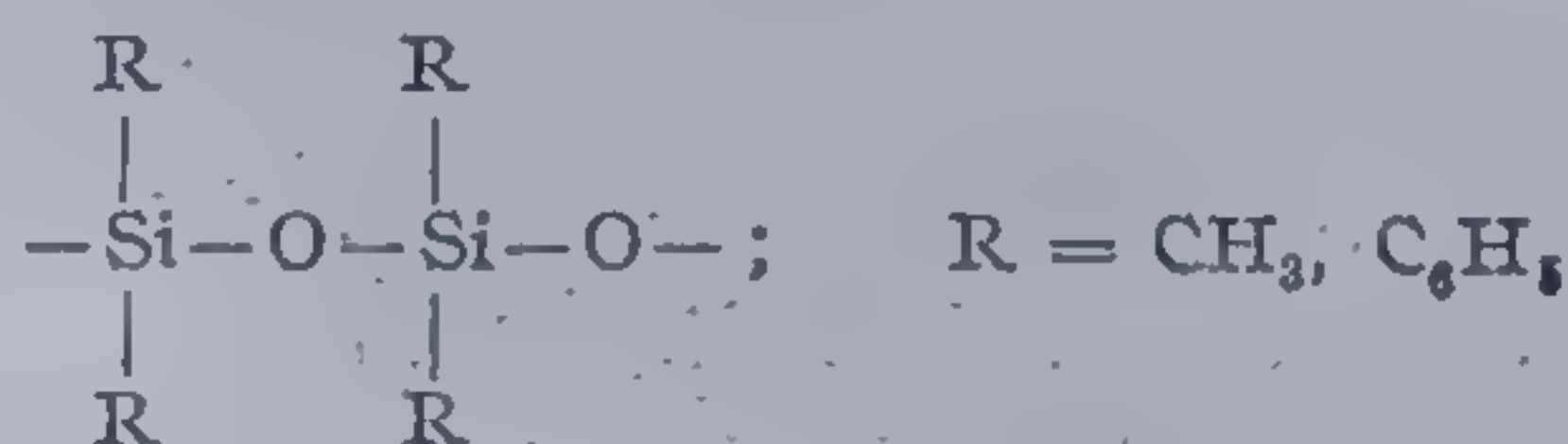
Necesitatea de a obține materiale cu proprietăți speciale, mai ales cu rezistență termică ridicată, a condus în domeniul chimiei anorganice la cercetarea oxizilor, silicaților și substanțelor înrudite lor. Aceste materiale răspund în mare măsură exigențelor amintite, dar sînt lipsite de calitatea importantă a polimerilor organici de a fi ușor de sintetizat.

Treptat s-a ajuns la ideea că existența legăturilor polare de-a lungul acestor lanțuri macromoleculare este în măsură să rezolve problema termostabilității, sinteza decurgînd în condiții extreme de temperatură, la presiune joasă și în absența umidității.

Au servit ca bază de transformare mai ales lanțuri conținînd siliciu, de forma :



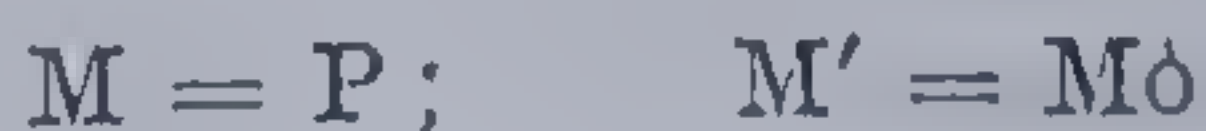
iar printr-o modificare convenabilă a funcționalității acestui element s-a reușit întreruperea caracterului anorganic al acestui tip de polimer, conferind combinațiilor obținute calități noi.



Structurile polianhidridice de tip  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ , aparținînd silicei sînt caracteristice chimiei anorganice, iar altele implică o copolimerizare de tip  $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  în care :



sau





Reducerea funcționalității siliciului determină schimbări fundamentale în proprietățile polimerilor de tip  $M-O-M$ , iar a fosforului în cei  $M-O-M'$ , conducând la materiale cerute și aplicabile în practică.

Succesul rapid al polimerilor siliciului și creșterea interesului pentru materiale plastice termorezistente în domeniul construcției rachetelor și avioanelor de mare viteză au încurajat cercetările și în alte domenii analoage ale chimiei anorganice. Borul s-a bucurat de un mare interes în rîndurile cercetătorilor în momentul în care a fost folosit (sub formă de hidruri) drept component în combustibilul rachetelor. În S.U.A. cercetările în acest compartiment au luat un deosebit avînt, făcîndu-se eforturi deosebite în aprofundarea chimiei fundamentale a derivaților organoborici puțin cunoscută pînă în prezent. În Uniunea Sovietică, excluzînd siliconii, cel mai mare efort se face tot în domeniul polimerilor borului mai ales în legătură cu folosirea lor ca materiale plastice și cauciucuri anorganice.

În cele ce urmează se va încerca prezentarea sistematică și succintă a acestor interesanți polimeri, respectînd principiul de ordonare exprimat în tabela 21.

#### 4.1. POLIMERII BORULUI ȘI ALUMINIULUI

##### 4.1.1. Polimerii borului

O dată cunoscute proprietățile tehnice ale compuşilor cu masă moleculară ridicată pe bază de bor, chimia macromoleculară a acestui element a luat un deosebit avînt. S-au construit structuri polimere pe cîteva schelete fundamentale, de forma:  $B-O-B$ ;  $B-N-B$ ;  $B-C-C-B$ ;  $B-O-M$  în care  $M=P, Ti, Al, Si$ .

Borul este un atom cu dimensiuni mici, avînd starea normală de valență 3, în care electronii de pe orbita exterioară se angajează în legături covelente de tip  $sp^2$ , într-o formă plană.

Compușii borului manifestă în genere tendința de a accepta un electron formînd un sistem tetraedric  $sp^3$ , această funcțiune electronoacceptoare putînd fi mult diminuată de către efectele electronice și sterice determinate de diferitele grupări atașate borului. Borul deci poate fi tetrafuncțional, însă funcționalitatea sa se reduce prin unirea cu diferite grupe nefuncționale.

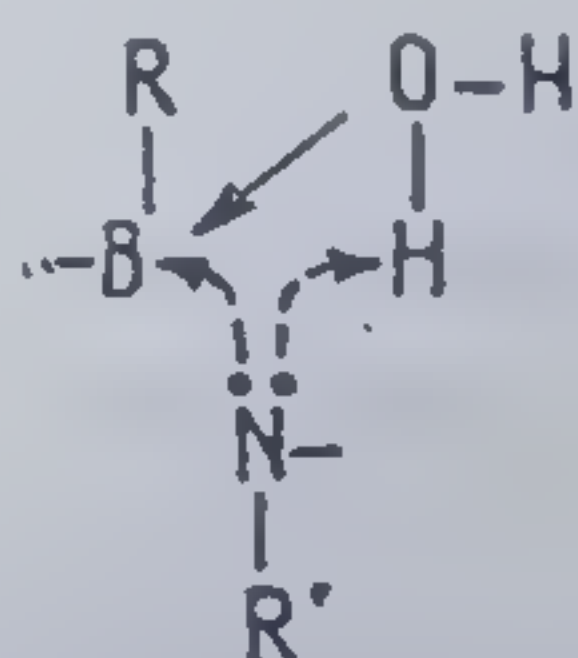
O trăsătură specifică, importantă a borului este secțiunea transversală mare a  $B^{10}$ , care există într-o proporție de 20% în borul obișnuit și care conferă polimerilor ce conțin acest element stabilitate la acțiunea neutronilor.

Compușii macromoleculari ce conțin bor tricoordinat cu atomi vecini de N, O, S, prezintă perechi electronice libere și sînt aproape fără excepție ușor hidrolizabili, chiar în condițiile expunerii lor la umiditatea atmosferică; sînt insolubili în solvenți organici, iar încercările de a conferi structurilor



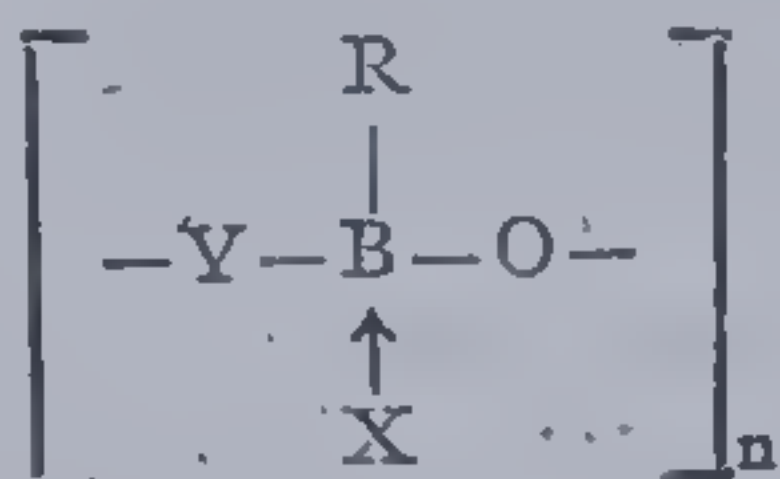
B—N, flexibilitate, elasticitate și capacitate de prelucrare pe această bază au rămas fără rezultat, datorită incapacității lor de a genera catene liniare lungi. În toate cazurile asemenea lanțuri se rup, închizând cicluri de 6 termeni, generând derivați de borazină, prezentând probabil stabilitate crescută în raport cu catenele liniare.

S-a încercat stabilirea corelației dintre capacitatea de hidroliză a acestor polimeri și densitatea lor electronică, în condițiile fixării selective, favorabile a diferitelor grupări la atomul de bor sau de azot. W. Gerrard [181] presupune o stare de tranziție exprimând această corelație:



În genere *acizii bor-azot* sînt mai ușor hidrolizabili ca cei ciclici, prezentînd deosebită importanță și natura grupei fixate la bor sau azot. Astfel în timp ce N-trifenil-B-trimetilborazina este neafectată într-un proces de refluxare cu apă fiartă, N-trimetil-B-trifenilborazina se hidrolizează în proporție de 90%. O scădere a caracterului *nucleofil* al azotului și o creștere al celui *electrofil* al borului, pare să favorizeze stabilitatea la hidroliză a acestor compuși.

Ocuparea orbitalilor *p*-vacanți ai borului prin formarea compușilor B-tetracoordinați conduce de multe ori la stabilizarea lor față de acțiuni hidrolitice. Formarea unui octet complet de electroni la bor asigurînd apariția unei legături donor-acceptor a fost încercată la obținerea unor *polimeri stabili hidrolitic* de forma:



Se introduce o grupă organică Y, bifuncțională, capabilă să reunească elementele B—C—, X-reprezintă o grupare donoare, coordnată la B, îndeplinind rolul de a preveni atacul din partea altor agenți, sau pentru a evita reticularea, dar fără a stingheri polimerizarea. Desigur nici aceasta nu este o metodă generală de obținere a polimerilor stabili la hidroliză [13].

Un dezavantaj al polimerilor bor-azot este acela că polimerizarea se inițiază pe cale termică. Policondensarea — în genere întovărășită de degajări de hidrogen — poate produce final compuși cu stabilitate hidrolitică ridicată, dar în condiții puțin potrivite pentru obținerea industrială.

Astfel un polimer amorf, insolubil, stabil la hidroliză rezultă prin încălzirea la 150 °C și 3000 atm. a dimerului dimetilaminoboranului  $[(CN)_2NBH_2]_2$  care însă nu este termodinamic stabil la temperatura camerei.



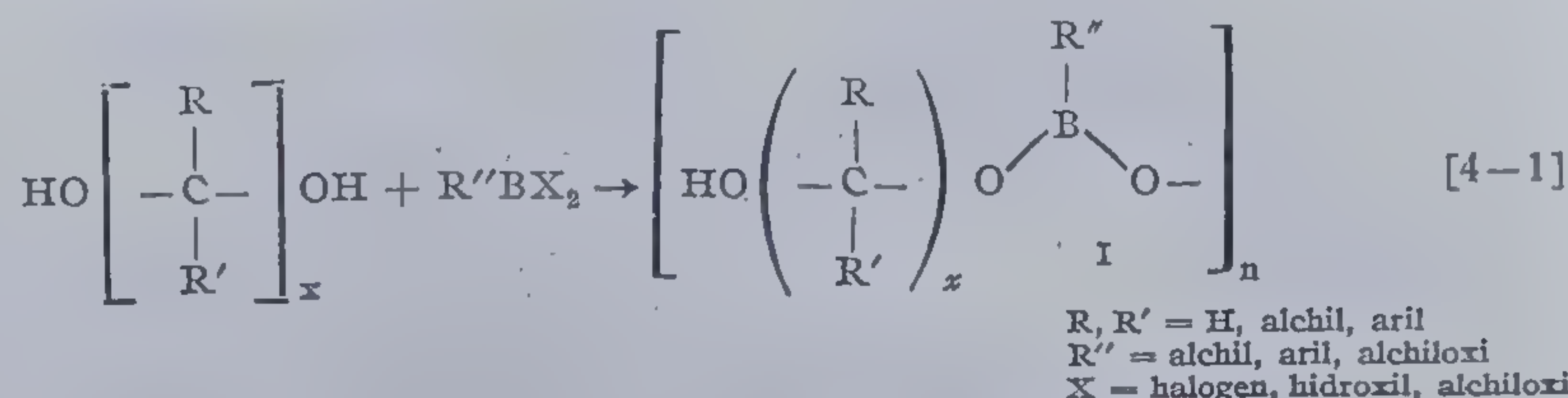
Acestea fiind caracteristicile generale ale polimerilor conținând în lanț două elemente (B—O, B—N, B—P, B—Sb, B—S, etc) se va trece la unele exemplificări pentru fiecare tip din care va rezulta forma concretă de rezolvare a dificultăților ce apar și perspectivele polimerilor obținuți

#### 4.1.1.1. Polimeri cu legături B—O—B și mixte

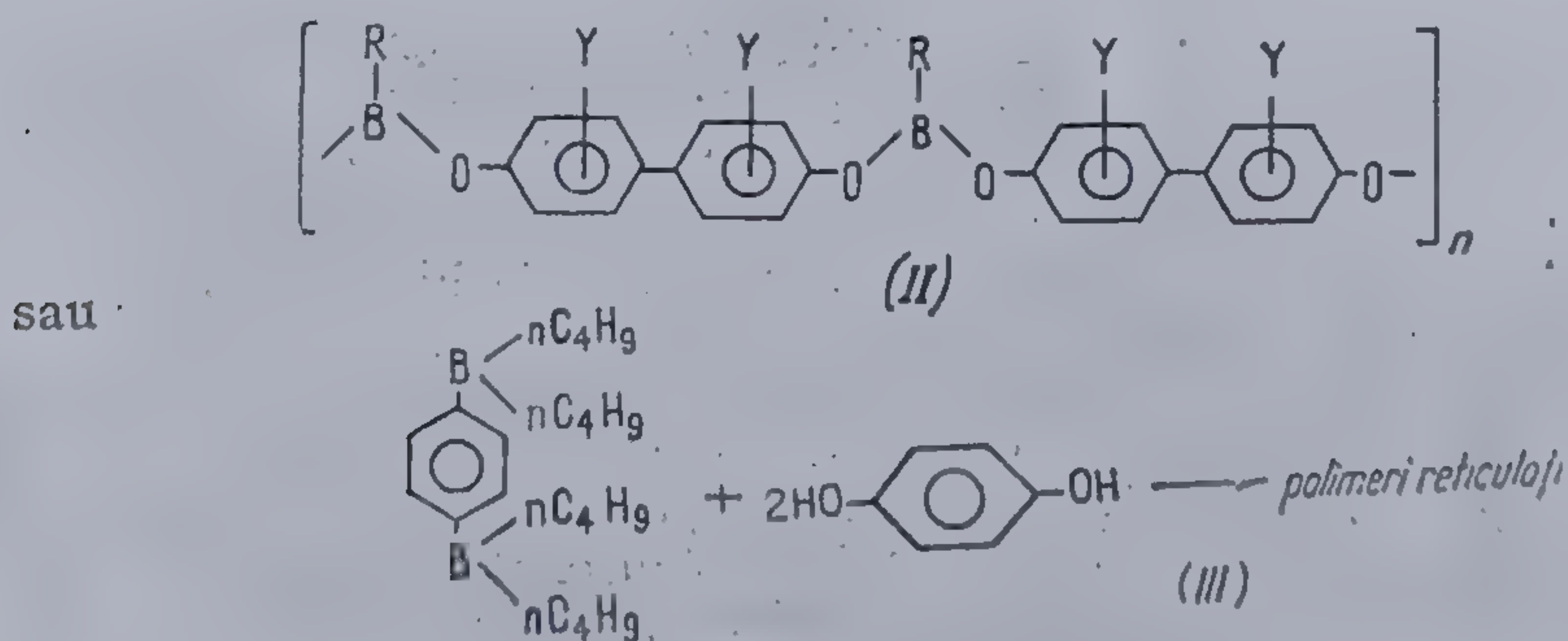
Sinteza acestui tip de compuși implică unele exigențe determinate de capacitatea lor avansată de hidroliză, deja discutată. Astfel se procedează de obicei la introducerea substituenților, legați fie de atomul de bor fie de cel de oxigen, capabil să producă împiedicări sterice; se urmărește realizarea legăturilor coordinative cu grupe electronodonoare cum ar fi cea aminică sau carbonilică, se efectuează procese de ciclizare sau aromatizare, obligând legătura B—O să participe la formarea lor.

Metodele de sinteză ale polianhidridelor și poliesterilor acidului boric și a derivaților substituiți sînt de o largă varietate.

Exprimînd într-o formă cu totul generală o astfel de reacție, rezultă în funcție de natura radicalilor R, R' sau X o multitudine de structuri [55]:



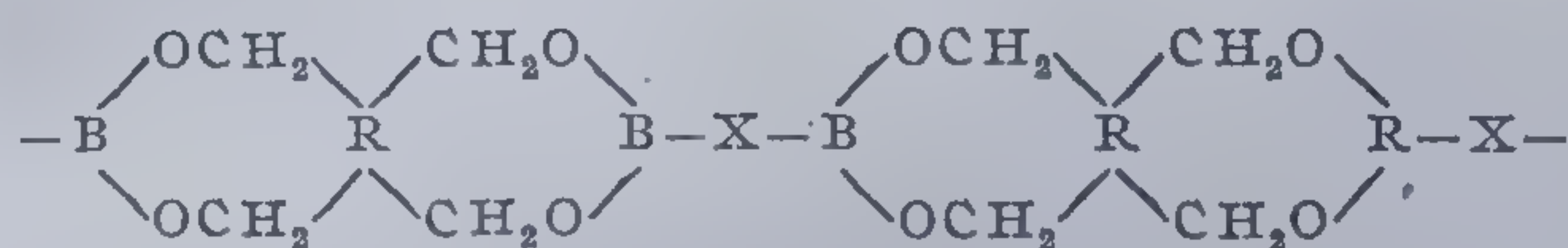
Trihalogenurile de bor, acidul boric sau bioxidul său pot favoriza obținerea polimerilor reticulați, fapt ce impune conducerea controlată a sintezei. Utilizînd parteneri de reacție, caracterizați printr-un număr de grupe hidroxilice depășind 2 și resturi aromatice, este posibilă obținerea unor polimeri a căror structură poate fi reprezentată ca în (II) sau (III), și care răspund scopului pentru care au fost sintetizați cu destulă exigență. Acești polimeri prezintă termostabilitate pînă la 500—600°C, unii sînt insolubili, alții solubili în solvenți puternic polari:



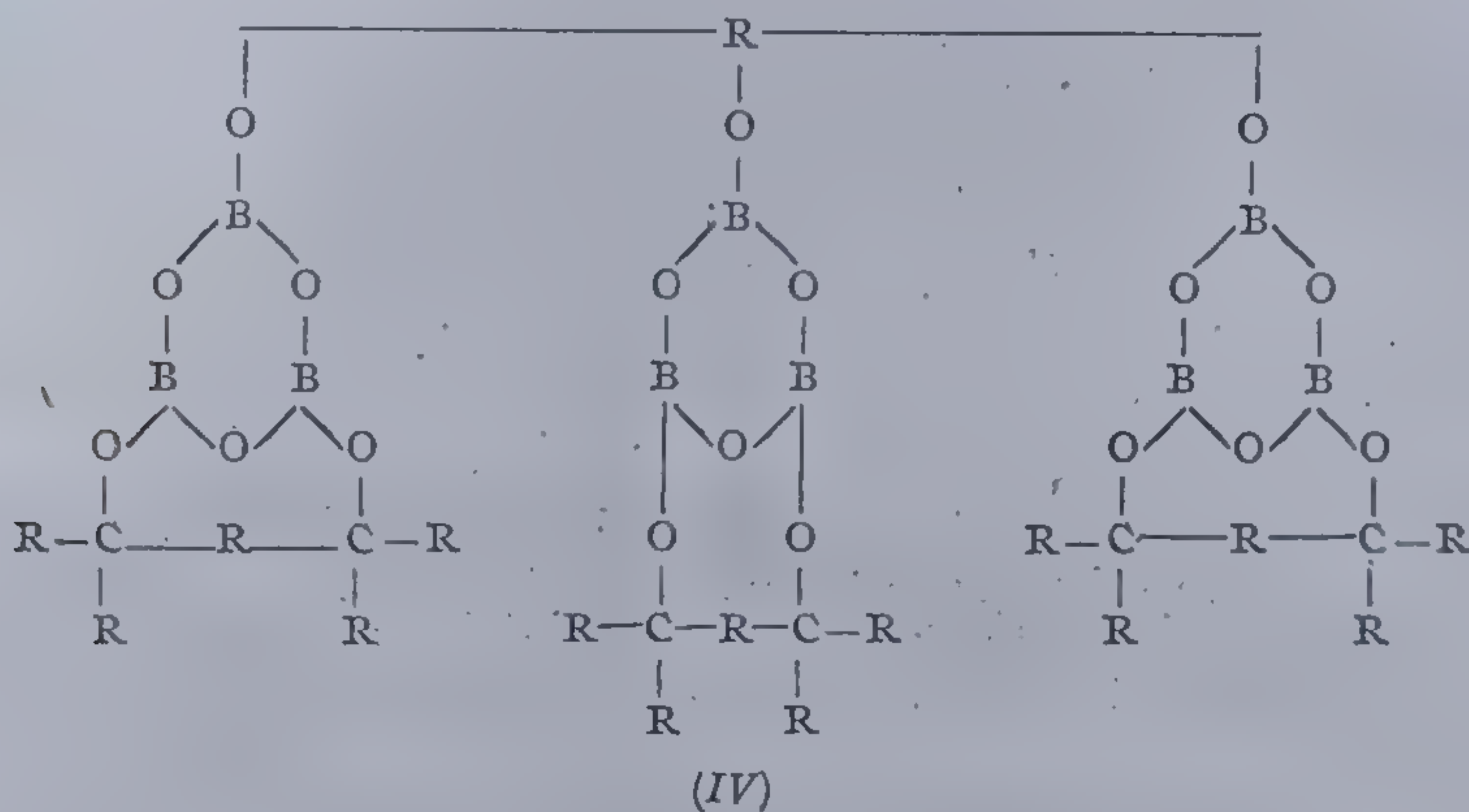


Rășinile pe bază de bor, utilizate ca agenți de încheiere se sintetizează de obicei prin acțiunea aldehidei formice asupra boraților arilciclici și sînt importante în confecționarea obiectelor neinflamabile [60].

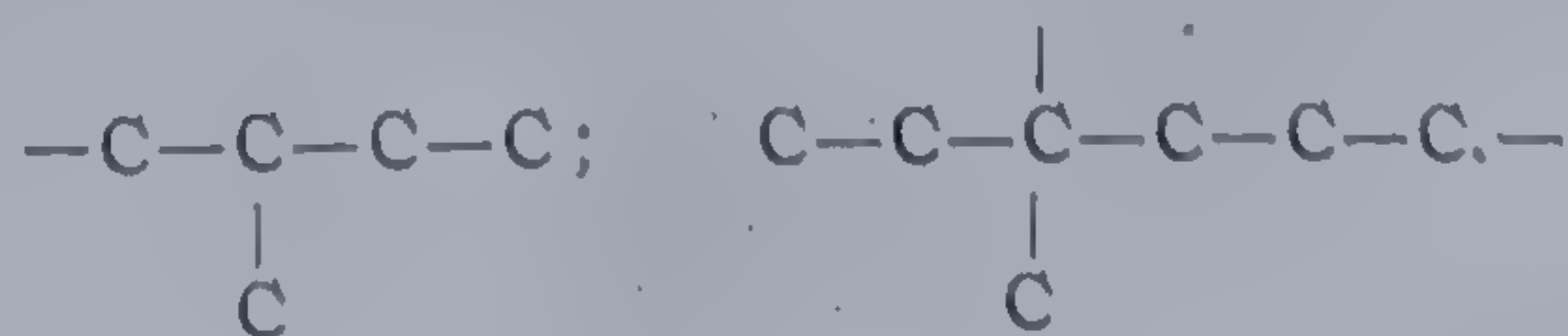
În genere poliesterii acidului boric sau ai acizilor borici substituiți cu di- sau polioli sînt cunoscuți relativ bine. Ei rezultă ușor fie prin esterificarea acizilor liberi sau transesterificarea esterilor lor. S-a obținut astfel poli(borilformalul) [182], poli(etilenglicolboratul) [183]. Toate aceste produse s-au dovedit termostabile, dar fuzibile la temperaturi moderate, uneori sensibile la hidroliză. Dintre compuși stabili sub acest ultim aspect se pot menționa cei rezultînd din metaborați organici și polioli ce generează structuri de forma (IV) [186]; sau poliesteri rezultați din reacția acizilor dicarbonici alifatici sau aromatici cu pentaeritrita și tetrametilolciclopentanul [187];



Cînd X este  $\text{C}_6\text{H}_4$  poliesterii sînt infuzibili și stabili la încălzire, iar cînd X e  $(\text{CH}_2)_n$  produșii macromoleculari au puncte de topire mai coborîte fiind capabili să dea fibre.

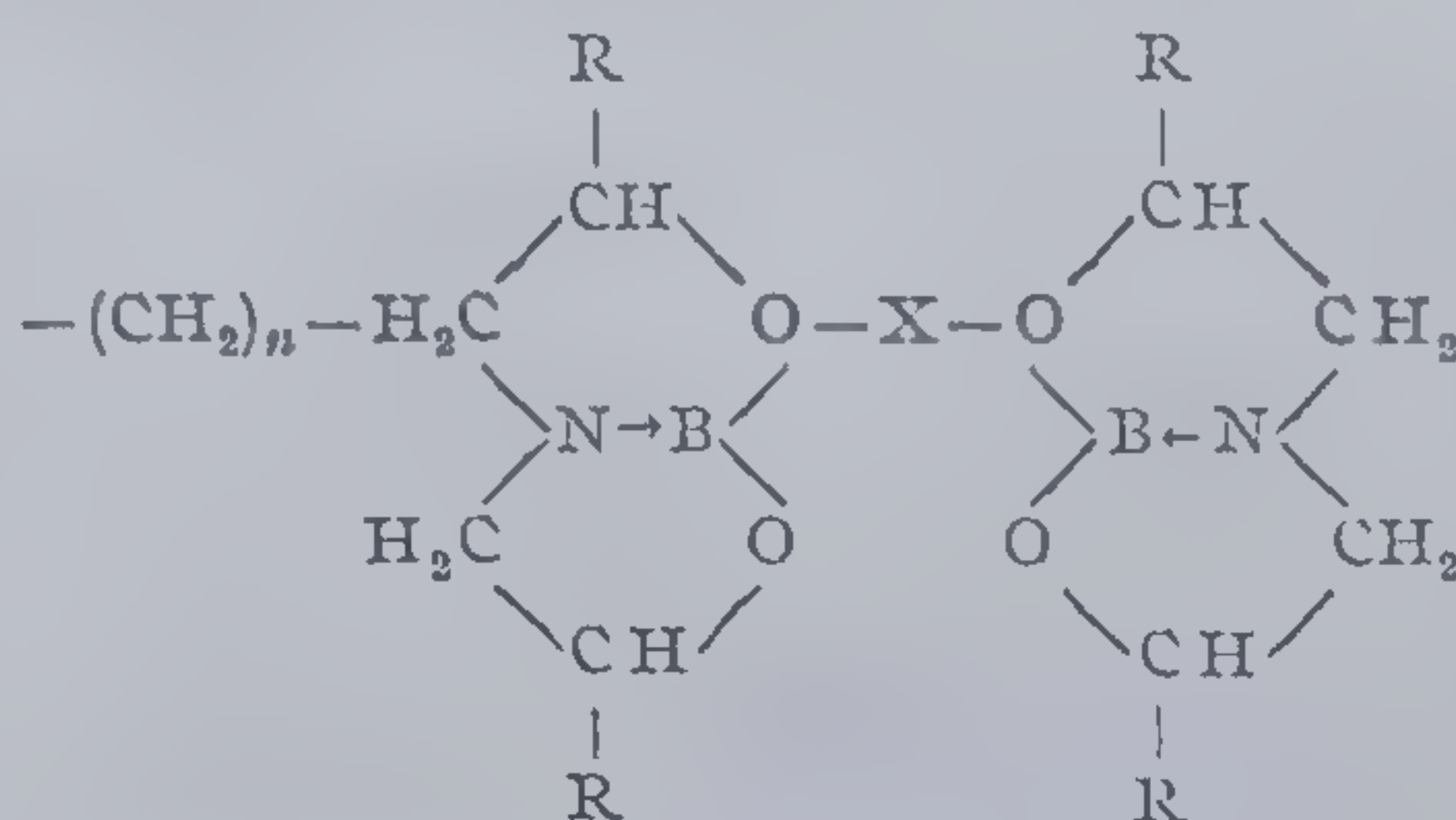


R—reprezintă o varietate de schelete hidrocarbonatè de tipul:

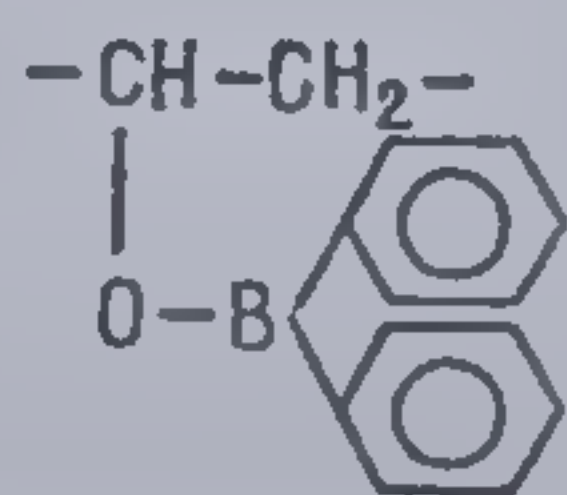




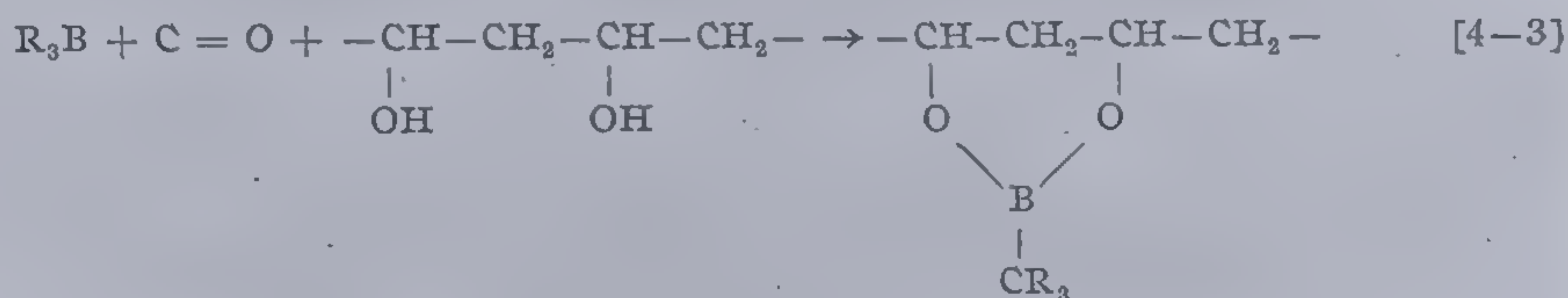
În cazul folosirii ca polioli a poli(metilendiaminelor) tetrakisoxietilate rezultă poliesteri caracterizați prin coordinarea intramoleculară a atomilor de bor și azot, asigurând o deosebită rezistență la acțiunea apei [188]:



Se cunosc o serie de polimeri carbocatenari, care conțin legătura B—O în catena laterală. Dintre aceștia proprietăți bune de termostabilitate și stabilitate la hidroliză, prezintă esterul boric al poli(alcoolului vinilic) [189]; sau înlocuind restul acid cu cel difenilboric [190] aceste proprietăți se accentuează, polimerul fiind stabil la hidroliză chiar în condiții de fierbere:

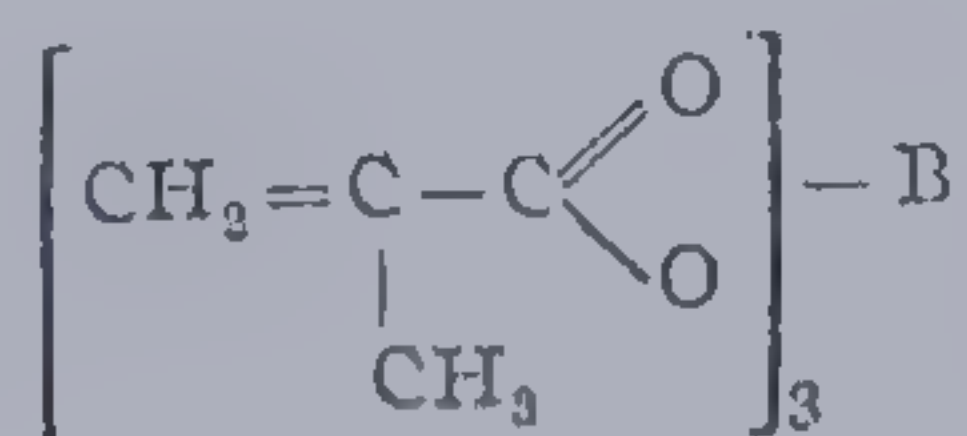


Nehidrolizabil este și polimerul filabil rezultând prin carboxilarea trialchilborului în prezența poli(alcoolului vinilic) după reacția [19]:



Polimerul carbocatenar al acidului *o*-vinilfenilboric, polimerizează prin încălzire în prezența inițiatorilor radicalici [192], [193], prezentând proprietăți de polielectrolit, solubil în soluții alcaline apoase, termostabil până la 300°C; la temperaturi mai ridicate, el elimină apă și anhidridă borică [194, 195].

În genere borul poate fi încorporat într-un monomer convențional de polimerizare, în care se leagă fie direct de carbon, fie de un atom de oxigen. Astfel produsul de reacție al unei trihalogenuri de bor (BCl<sub>3</sub> sau BBr<sub>3</sub>) cu metacrilatul de sodiu generează un produs ce se poate reprezenta prin:

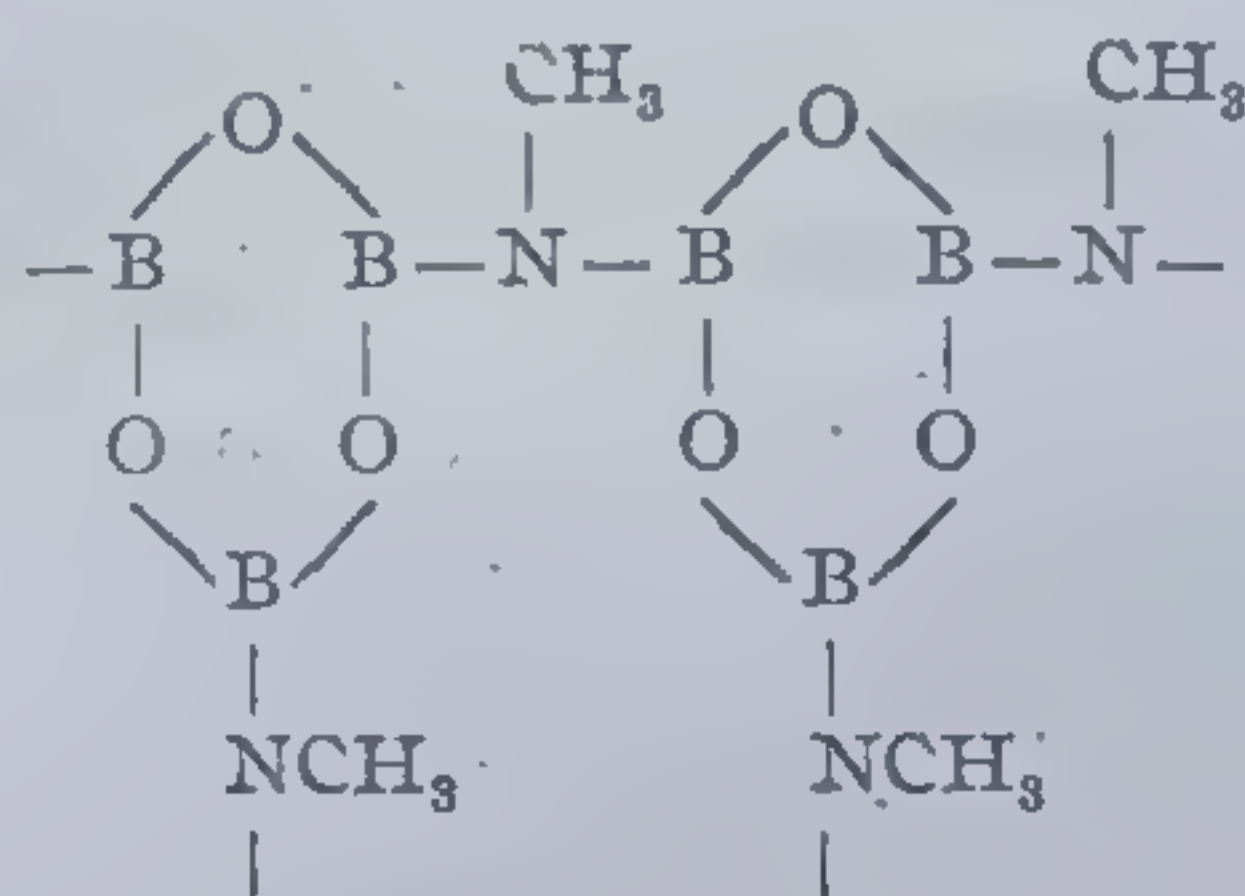




În prezența peroxidului de benzoil, el polimerizează termic formînd o rășină termoreactivă caracterizată prin proprietăți de întărire superioare, neinflamabilă și cu calități termoizolante [196].

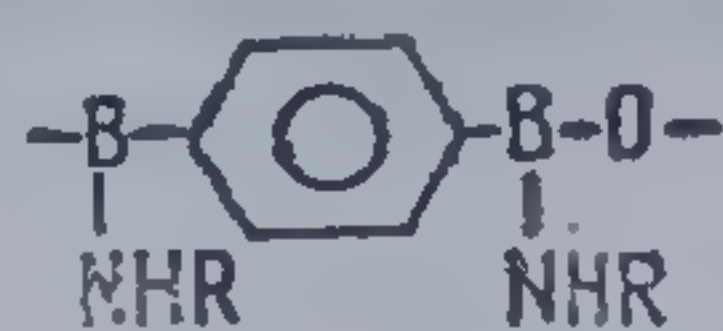
S-au polimerizat de asemenea monomeri ca 2-vinil, 4,4,6-trimetil-1,3,2-dioxiboran, 2 butoxi, 4,4,6 trimetil, 1,3,2 dioxiboran, monomeri ce sînt stabili la hidroliză, oxidare și prezintă capacitate de polimerizare [55].

Alți polimeri în care borul participă la formarea ciclurilor sînt *poliboraxolii*, ciclurile fiind reunite prin grupări imidice:

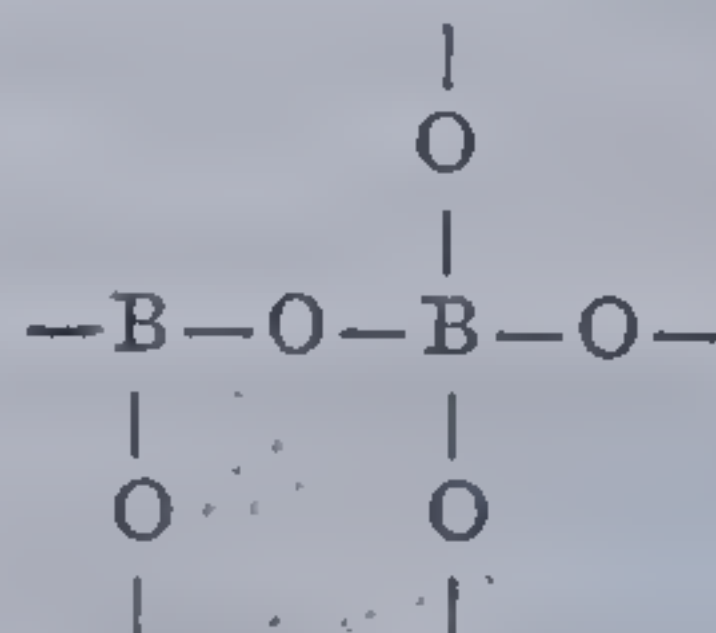


ce rezultă prin policondensarea B-tri(metilamino) boraxolului. Polimerul e stabil la încălzire, dar ușor hidrolizabil [197]. Prin încălzirea acidului fenilen 1,4 diboric se formează o polianhidridă infuzibilă, termostabilă pînă la 350°, iar în vid pînă la 450° [198].

Condensarea esterului tetrabutilic al acidului 1,4 fenilendiboric cu amine și diamine conduce la *poli(aminoanhidride)*. [199]:

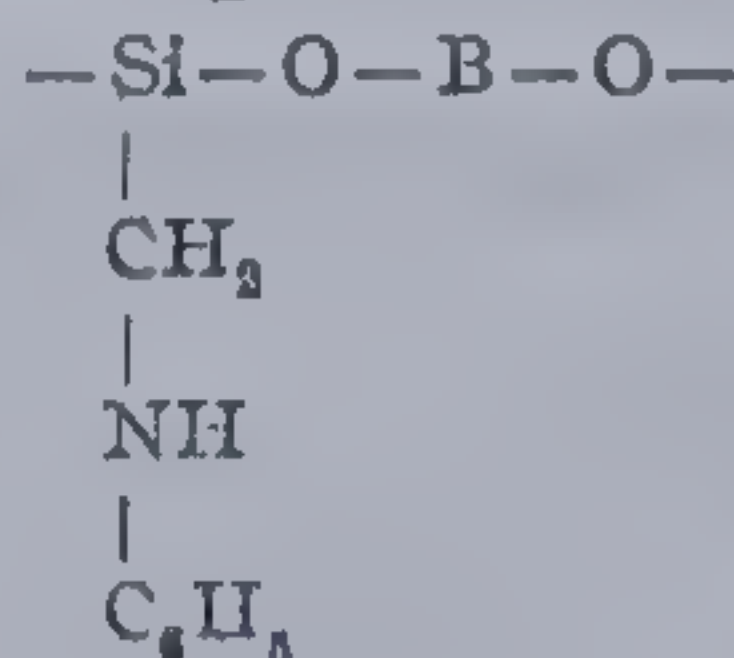


O polianhidridă mixtă a acidului boric și fosforic suportînd temperaturi pînă la 1000°C rezultă din piroliza complexului  $(\text{RO})_3\text{PO} \cdot \text{BCl}_3$  [200]:



Analog se obțin și polianhidridele acidului boric cu cel fosfinic, termostabile și hidrolizabile doar cu alcalii diluate [201].

*Acizii borici substituiți*, servesc de asemenea la modificarea cauciucurilor siloxanice, avînd ca efect ridicarea elasticității și termostabilității. Pentru a preveni susceptibilitatea la hidroliză a legăturilor B—O—Si, acești elastomeri se tratează cu radiații ionizante sau li se introduc grupe sau catene laterale polare de exemplu de tip fenilaminometilic [202—208]:



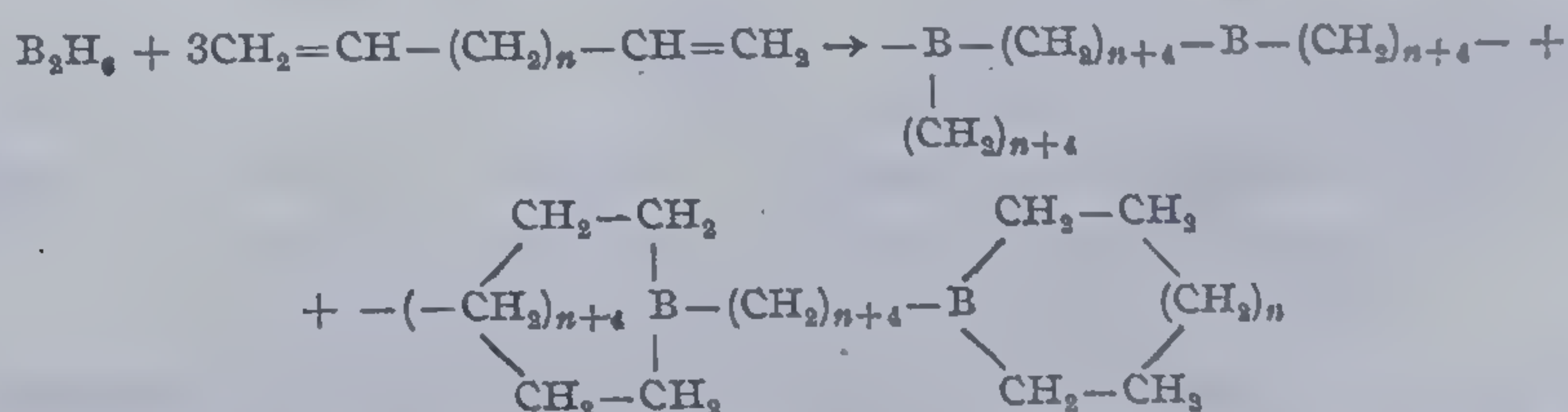


## 4.1.1.2. Polimeri cu legături C—B—C

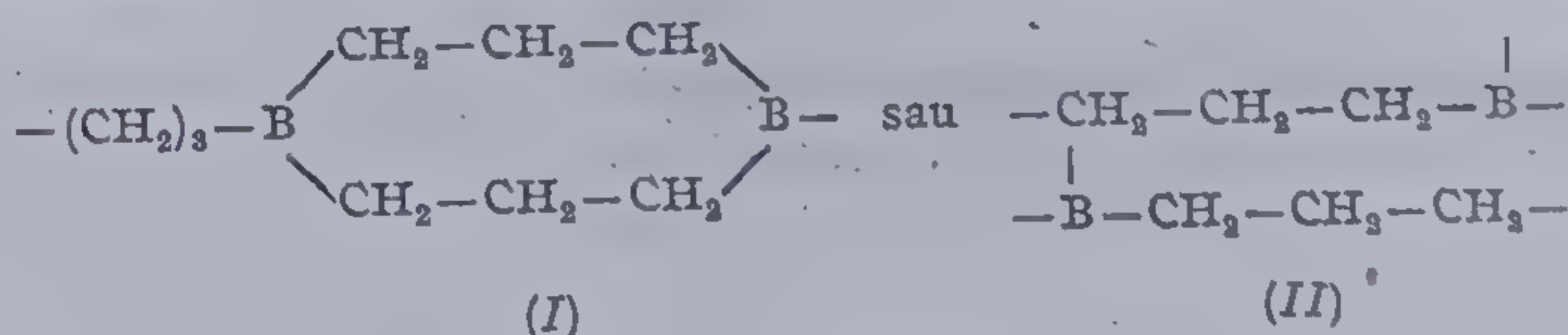
Acești polimeri nu și-au găsit deosebite utilizări practice, întrucît legătura C—B—C, prezentă în combinații alifatică se oxidează ușor în aer, mai ales dacă atomul de bor se unește cu toate cele 3 valențe de carbon; în combinații aromatice ea este stabilă față de oxigen, dar la temperaturi mai ridicate  $\sim 100^\circ\text{C}$  se hidrolizează ușor.

O reacție frecvent utilizată pentru obținerea polimerilor caracterizați prin legătura C—B—C este *hidroborurarea dienei* sau altor compuși nesaturați.

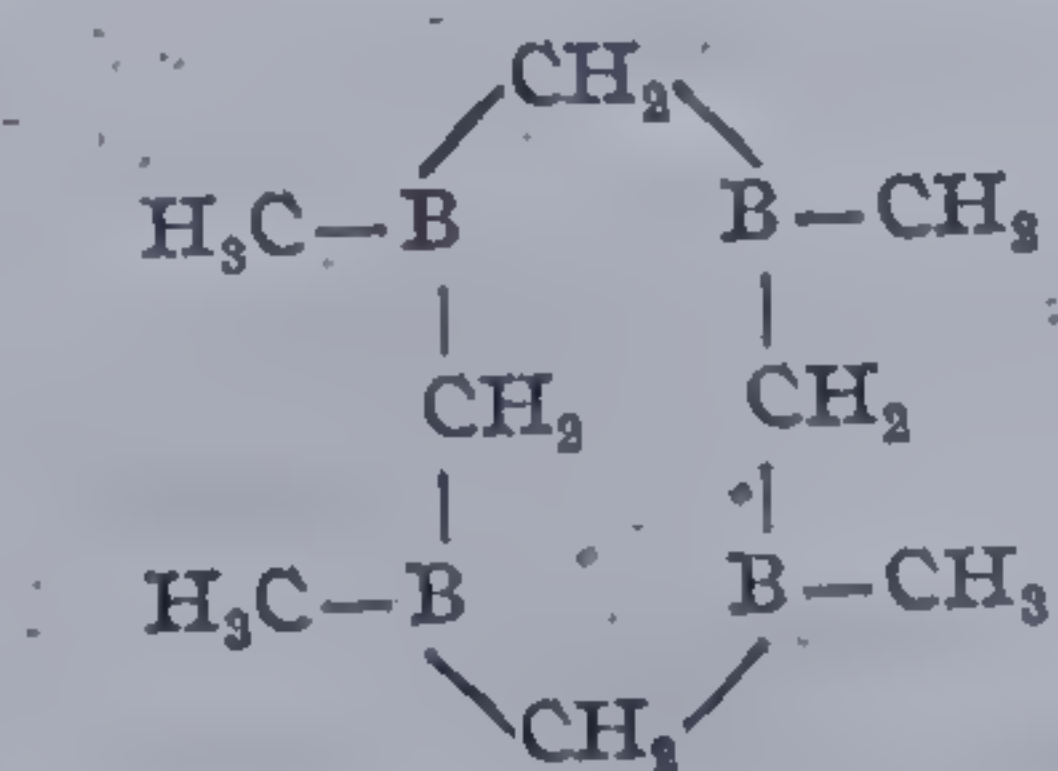
H. C. Brown [209] arată că din reacția diboranului cu dienele alături de monomeri ciclici rezultă și un polimer ramificat, de forma:



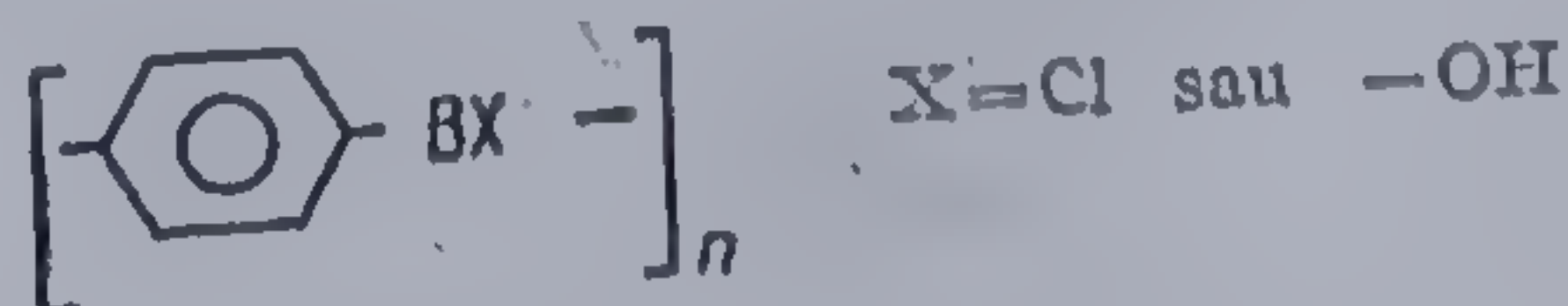
Hidroborurarea trialilborului conduce la un produs macromolecular solid, a cărui structură se caracterizează atît prin unități ciclice (I), cît și alifatică (II) [210]:



O altă metodă de sinteză a legăturii C—B—C este *piroliza combinațiilor boroorganice*. Prin încălzirea în autoclavă la  $400-600^\circ$  a trimetilborului împreună cu metan și tetrametil ciclo 1,3,5,7-boroocetan rezultă:



Materială termic rezistentă, în care borul se leagă de nuclee aromatice de tipul



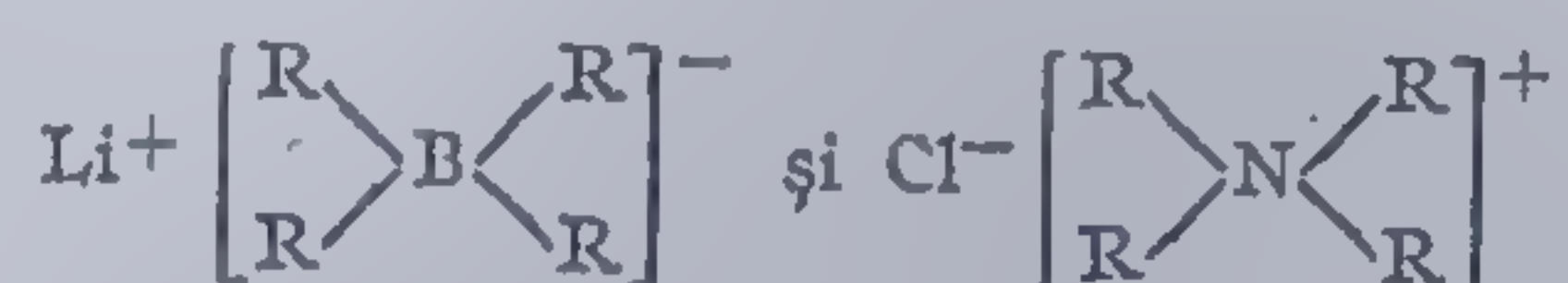


se formează prin piroliza clorurii de difenilbor în prezența triclorurii de aluminiu sau din reacția esterilor acizilor ortoborici cu bromura de *p*-fenilendimagneziu.

În asemenea compuși formarea legăturilor C—B—C se realizează fie printr-o reacție internă de tip *Friedel-Crafts*, fie prin interacțiunea unui compus *Grignard* bifuncțional cu o halogenură de bor [55].

#### 4.1.1.3. Polimeri cu legături B—N—B

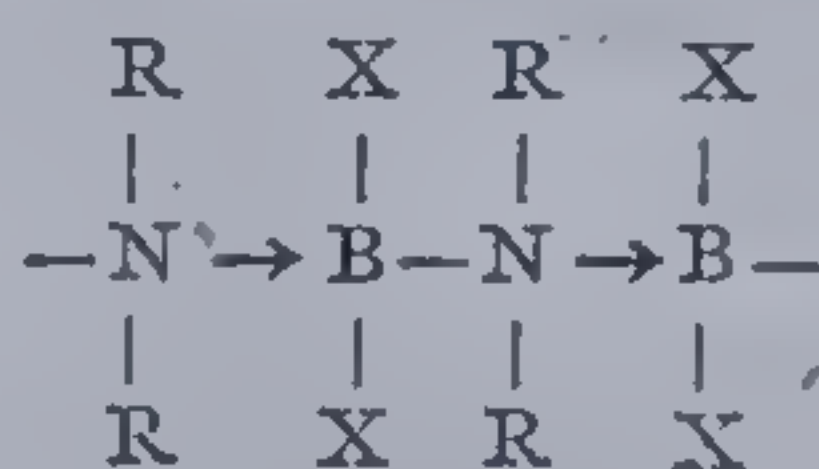
Direcția cea mai de perspectivă și din acest motiv cea mai abordată din chimia compușilor macromoleculari ai borului este sinteza polimerilor conținând acest tip de legătură. Borul și azotul sînt două elemente caracterizate printr-o tendință accentuată de a forma combinații ionice și sînt izoelectronice unul în raport cu celălalt:



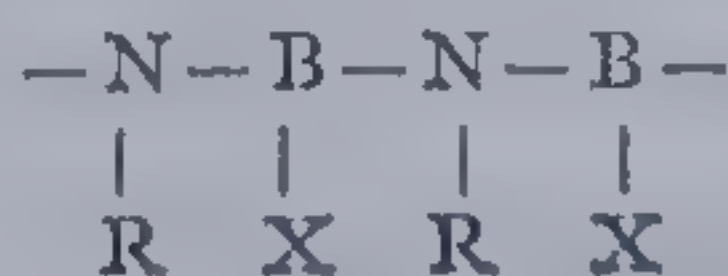
Se apreciază [211] că întreaga chimie a complexilor bazați pe combinațiile elementorganice ale borului (și în oarecare măsură și ale aluminiului) se întemeiază pe completarea lacunei electronice a acestui element cu perechea de electroni liberi, aparținînd moleculei donoare.

Aceste două elemente, găsindu-se în sistemul periodic de o parte și alta a atomului de carbon, ar fi de așteptat să formeze cicluri și catene liniare lungi de stabilitate asemănătoare carbonului. Dar spre deosebire de legătura C—C, cea B—N este polară  $\rightarrow \text{B}^+ - \text{N}^- \leftarrow$ , ceea ce conferă combinațiilor ce-o conțin proprietăți noi: stabilitate termică ridicată și sensibilitate la acțiuni chimice (mai ales la hidroliză).

Catenele macromoleculare ale acestor polimeri se constituie fie prin tetra-coordinare ca în aminoborani (borazeni):

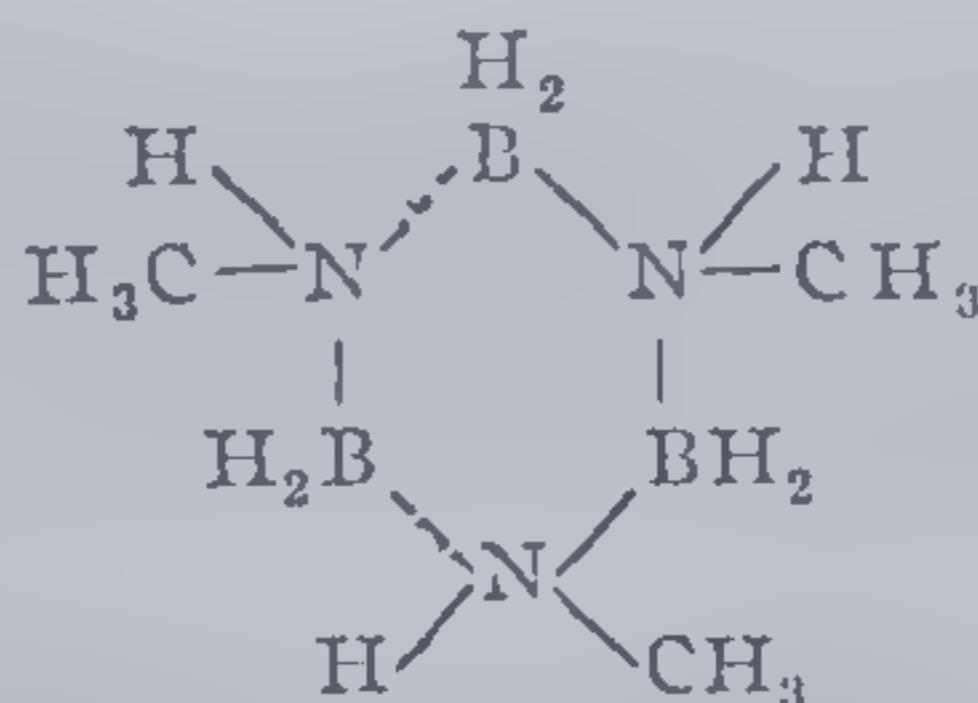


fie prin tricoordinare ca în cazul borazinelor:

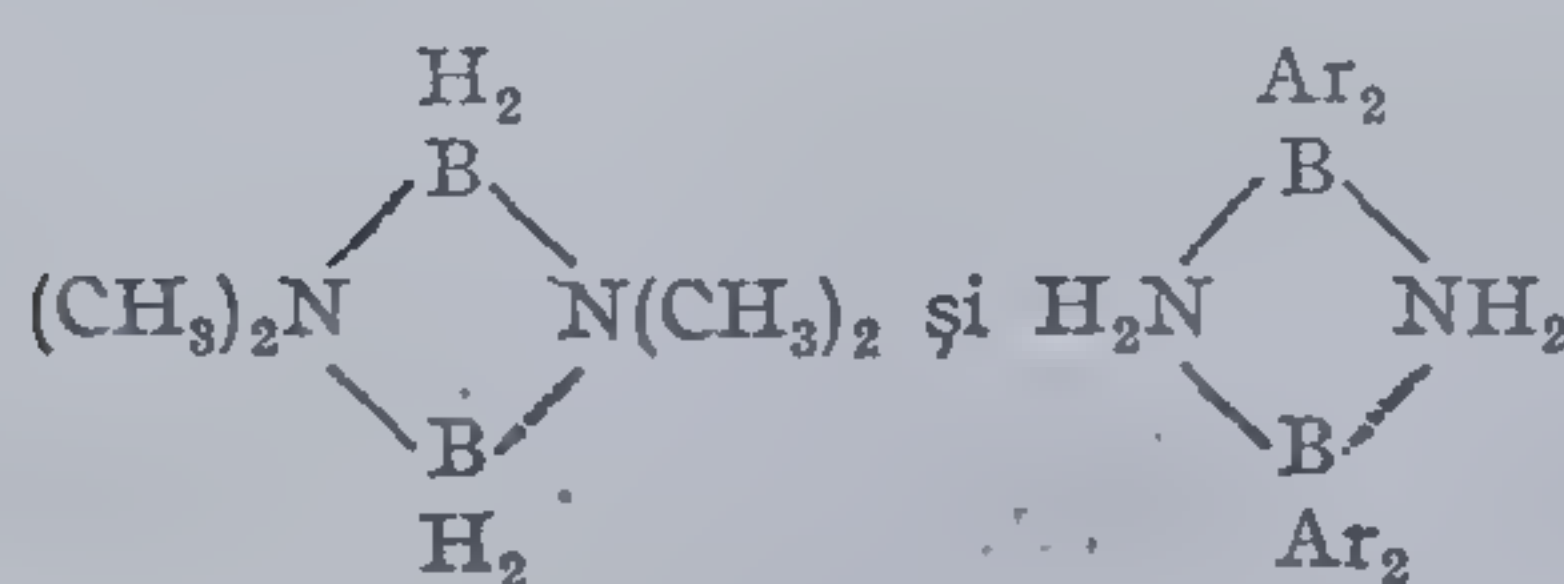




Din prima categorie face parte aminoboranul  $-\text{NH}_2-\text{BH}_2-$  puțin stabil termic și chimic. Dintre derivații săi substituiți se cunosc doar trimeri ciclici monomeri sau dimeri de forma:



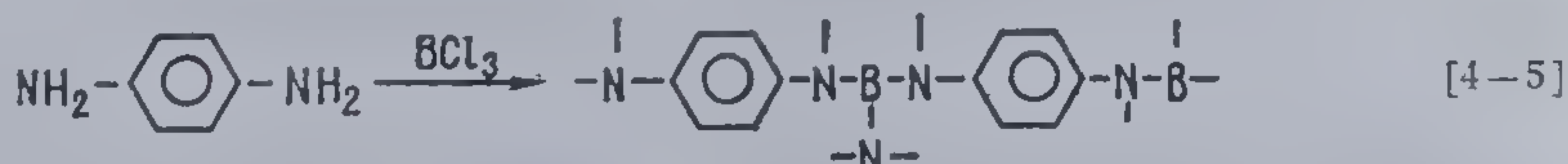
dimeri:



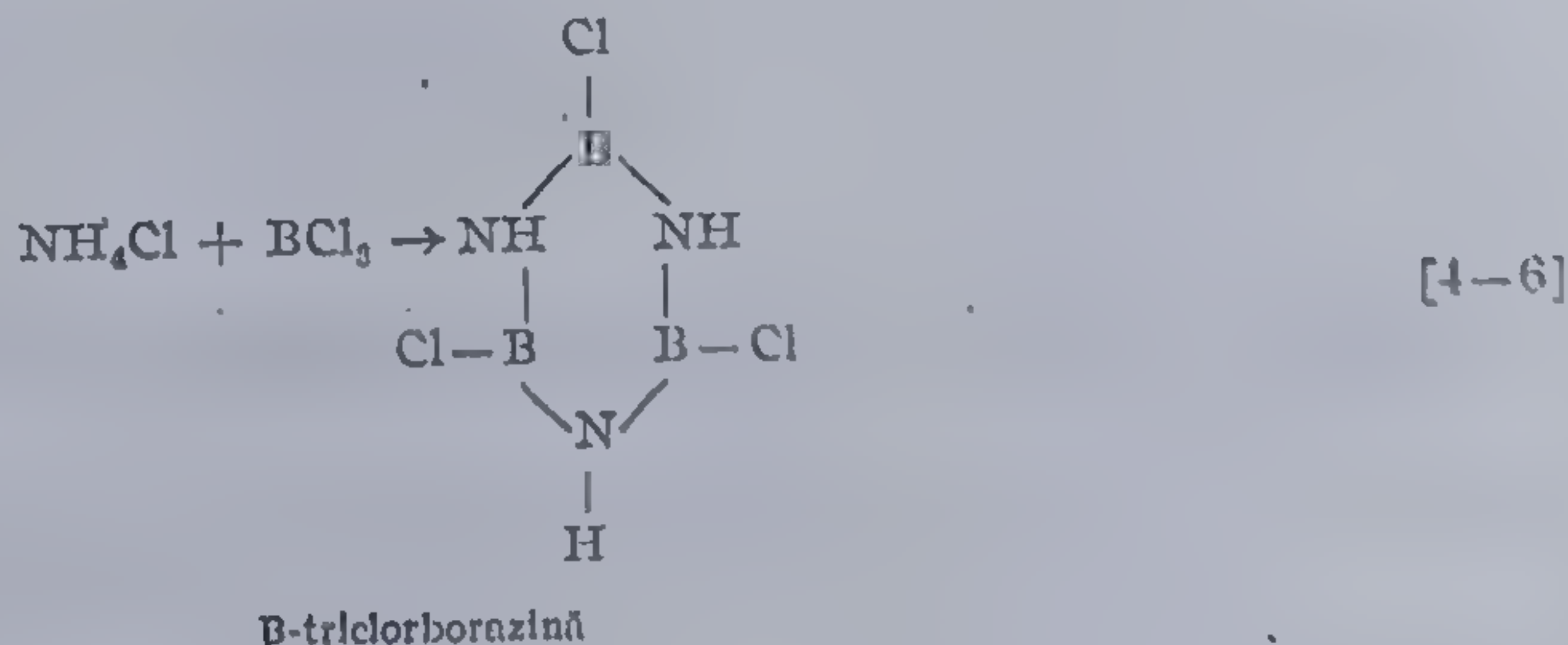
sau monomeri  $\text{R}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BR}_2'$ . Din această clasă de combinații fac de asemenea parte polimerii cu legături  $\text{B}-\text{N}$  conținând în lanțul principal și atomi de carbon, de exemplu cei obținuți secundar la sinteza etilaminodiboranului, polietileniminoboranul sau produsele de hidroborurare ale acetidinei și  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -dimetilalilaminei.

Posibilitatea obținerii poliborazinelor tricoordinate este de asemenea limitată datorită tendinței lor accentuate spre ciclizare. Borazina însăși se cunoaște ca ciclu din 3 termeni  $(\text{BHNH})_3$ , sub denumirea de *borazol*.

Trihalogenurile de bor prin reacție cu *p*- sau *m*-fenilendiamina conduc la un produs insolubil și infuzibil (caracterizat prin densitate mică și capacitate pronunțată de hidroliză) de forma:



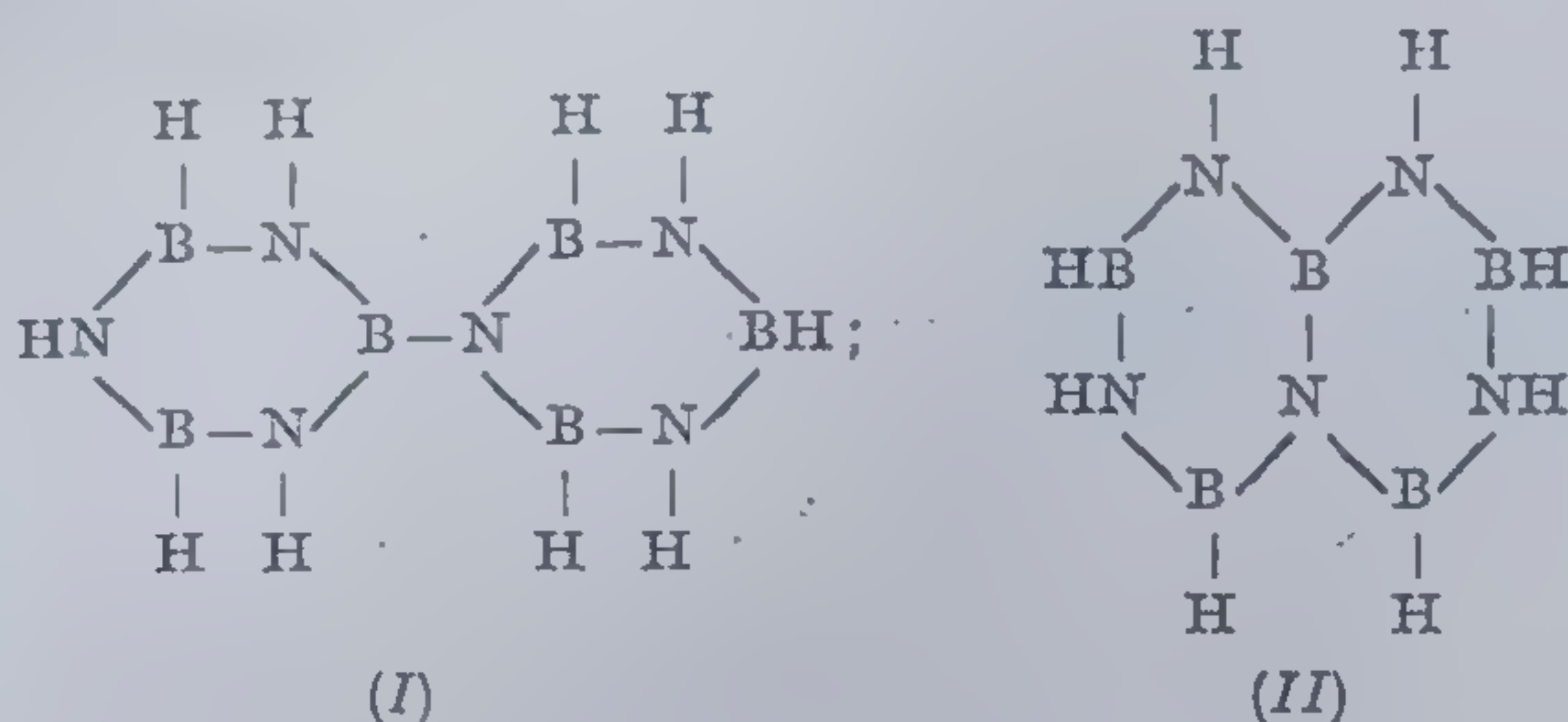
Prin înlocuirea triclorurii de bor cu diclorura de fenilbor se constată o îmbunătățire sensibilă a proprietăților acestui polimer. Așa cum s-a văzut deja, sistemele formate din amine și bor, capabile să conducă prin policondensare la compuși macromoleculari, manifestă în același timp și tendință accentuată de a da cicluri trimere pe bază de  $\text{B}-\text{N}$ :





O considerabilă atenție se acordă nu numai factorilor ce conduc la anularea efectului de formare a compușilor ciclici, dar și celor ce favorizează reunirea lor. B-triclorborazina se caracterizează prin funcționalitate 6, care în condițiile înlocuirii clorurii de amoniu cu amine alifatică sau aromatică se poate reduce la 3.

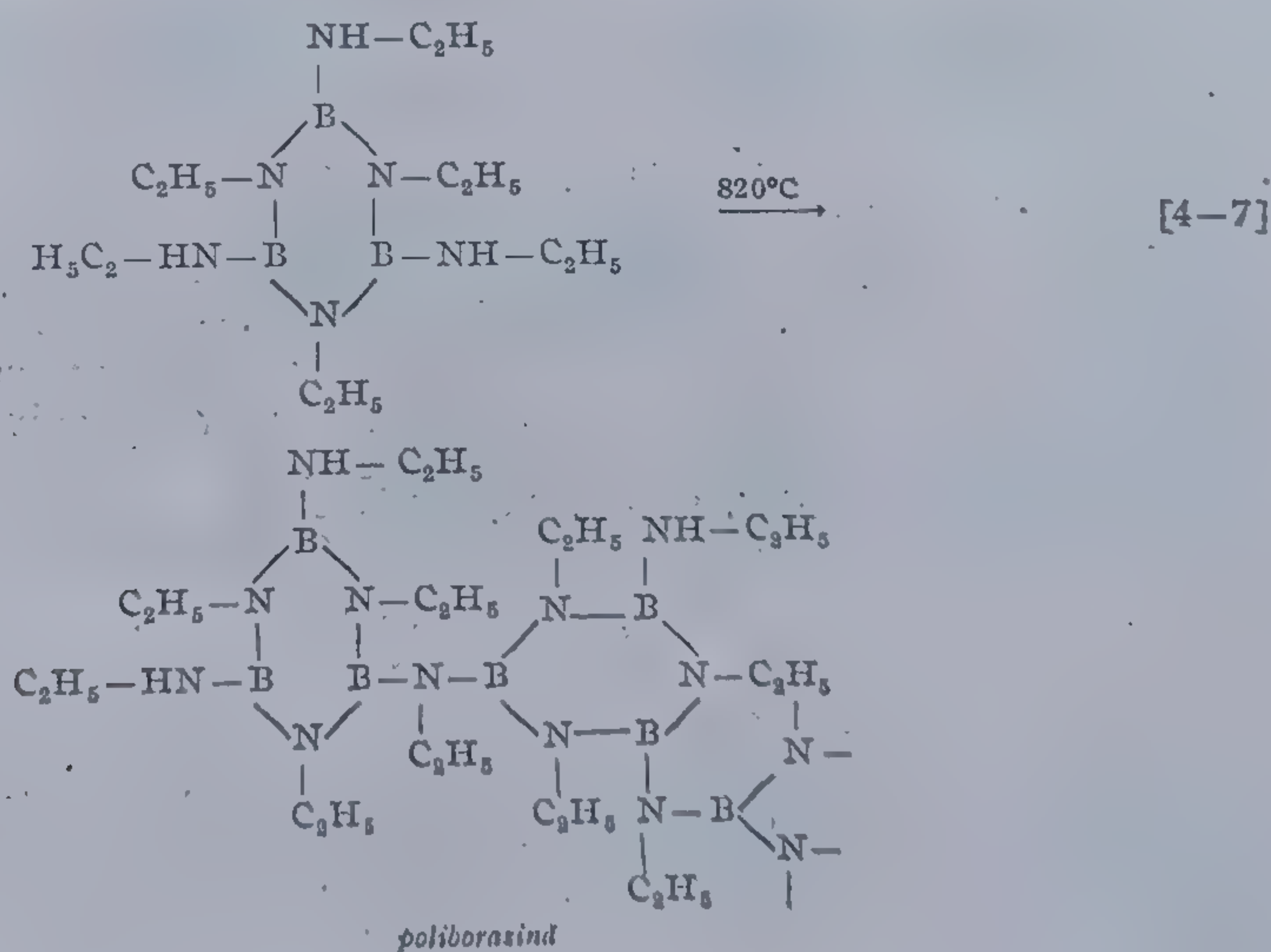
Piroliza borazinei la temperatura de  $380^{\circ}\text{C}$  a condus la formarea unor dimeri de natura biborazinilului (I) și naftalenborazonului (II) [212], reacție ce se petrece cu degajare de hidrogen.



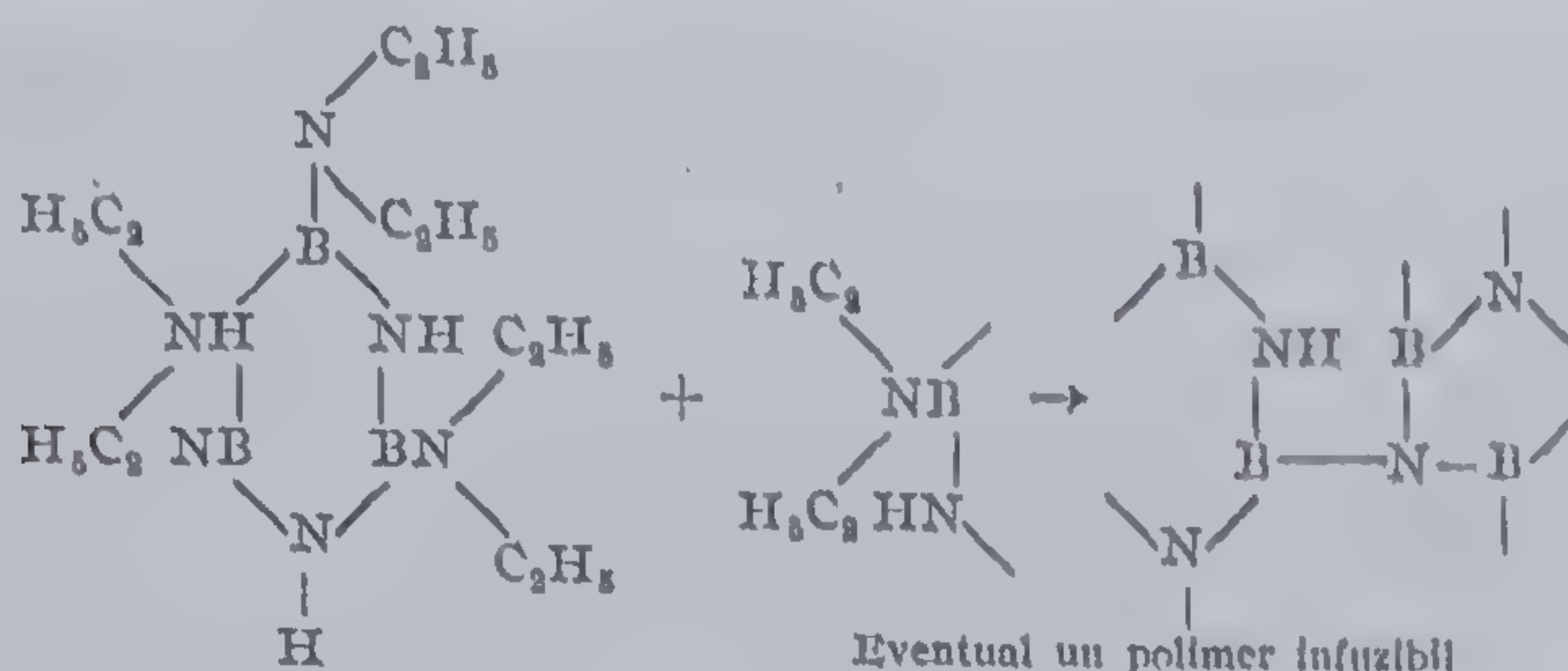
S-au observat de asemenea structuri triciclice, compuși nevolatili, care la temperaturi de  $475^{\circ}\text{C}$  tind să treacă în *azotură de bor*.

*Azotura de bor*  $(\text{BN})_n$  a atras în mod deosebit atenția, găsindu-se și o nouă metodă de preparare a acestei substanțe prin încălzirea unui complex alchilpoliborat- $\text{NH}_3$ , cu amoniac, la temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ . Materialul obținut, este de culoare albă și în multe ocazii poate servi ca înlocuitor al negrului de fum în tehnologia fabricării cauciucului [213, 214].

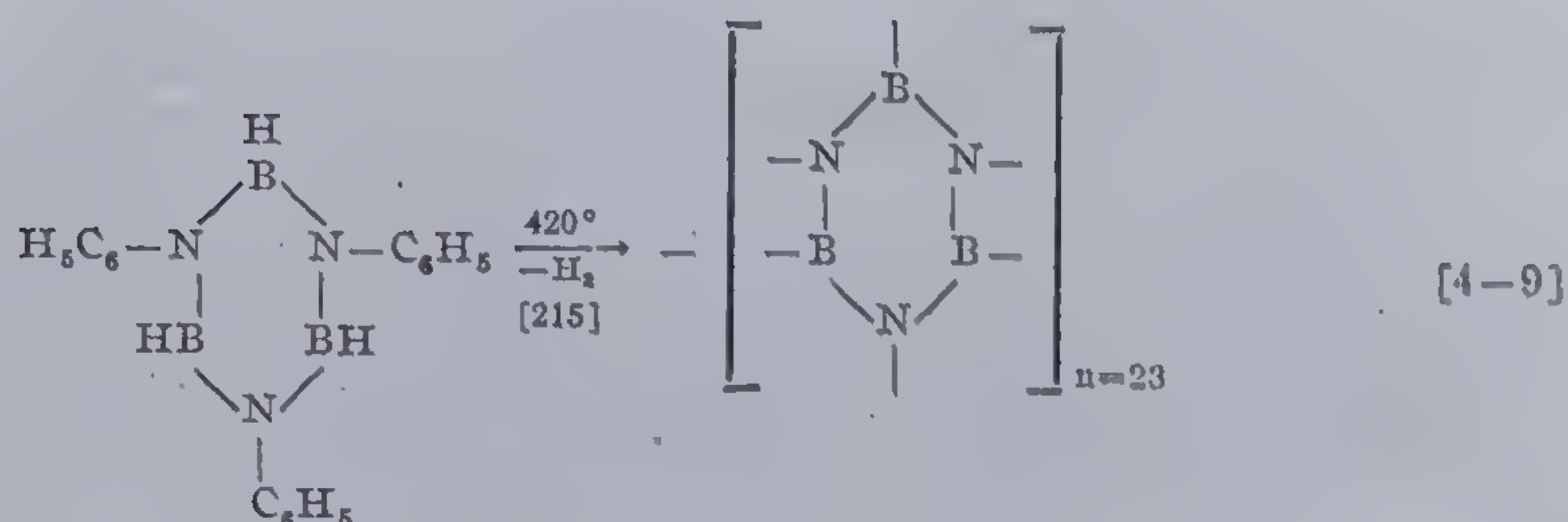
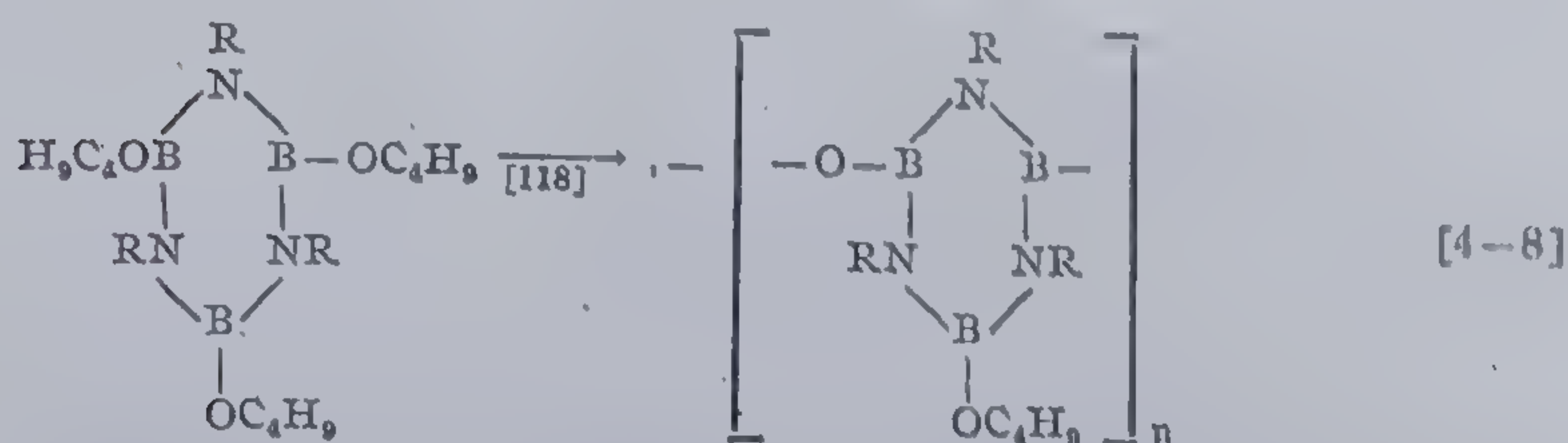
Se prezintă în continuare diferite modalități de reunire a ciclurilor borazice:





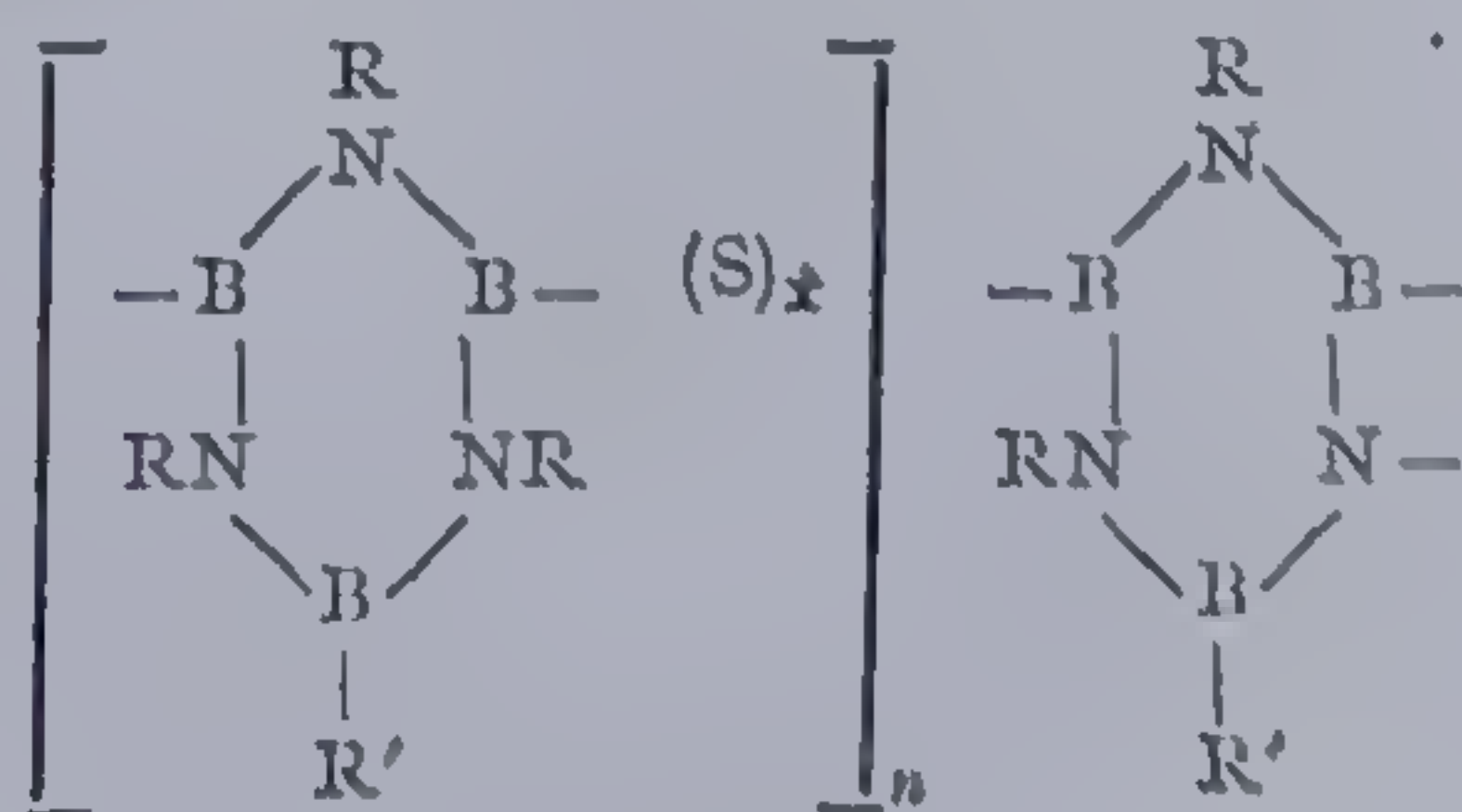


sau :



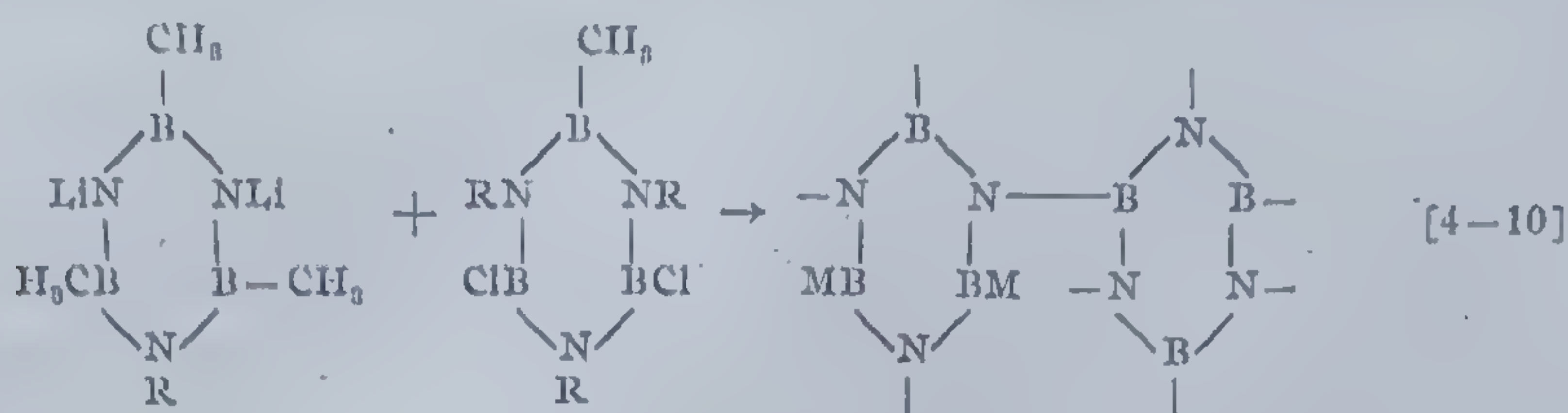
La temperaturi ridicate, borazinele trifuncționale manifestă aptitudini accentuate spre reticulare fapt ce impune eforturi pentru găsirea unor monomeri bifuncționali.

O cale indicată în acest sens este realizarea legăturilor de tip borazină —S— borazină [216]. Reacția B-haloborazinelor cu  $\text{Na}_2\text{S}_x$  realizată chiar cu oxigen pur la temperatura de  $200^\circ$ , conduce la polimeri stabili la oxidare, dar totuși susceptibili la hidroliză. Interacțiunea B-triclor-trimetilborazinei cu  $\text{Na}_2\text{S}_2$  are ca rezultat un compus macromolecular cu masă 6500 și  $p_t = 105-128^\circ\text{C}$ . Prin reducerea funcționalității borazinei reacția se dirijează către produse cu mase moleculare mult crescute (52600). Pornind de la B-diclor-B-metil-M-trimetilborazină și  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , după amidare, rezultă polimeri elastici, solubili în apă:

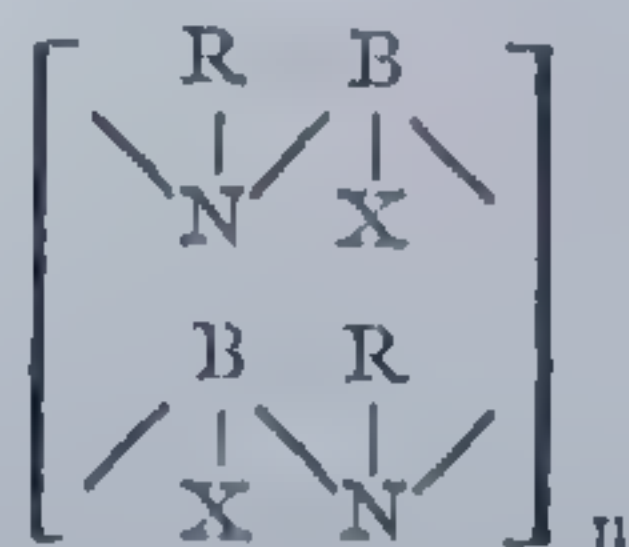




S-au plecînd de la N-dilitiu-B-trimetilborazină rezultă compuși de forma [217]:

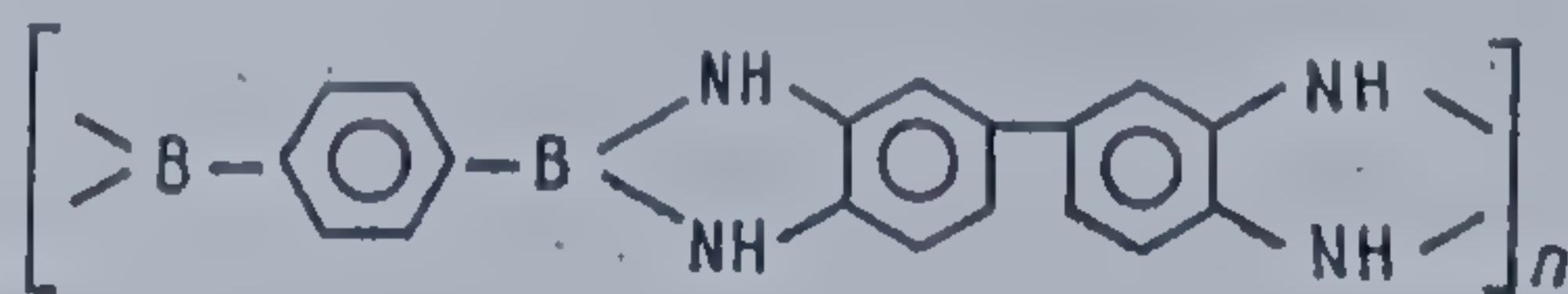


Deosebit interes prezintă metodele de sinteză a poliborazinelor liniare, cu moleculele capabile să realizeze o coordinare intramoleculară de tipul:

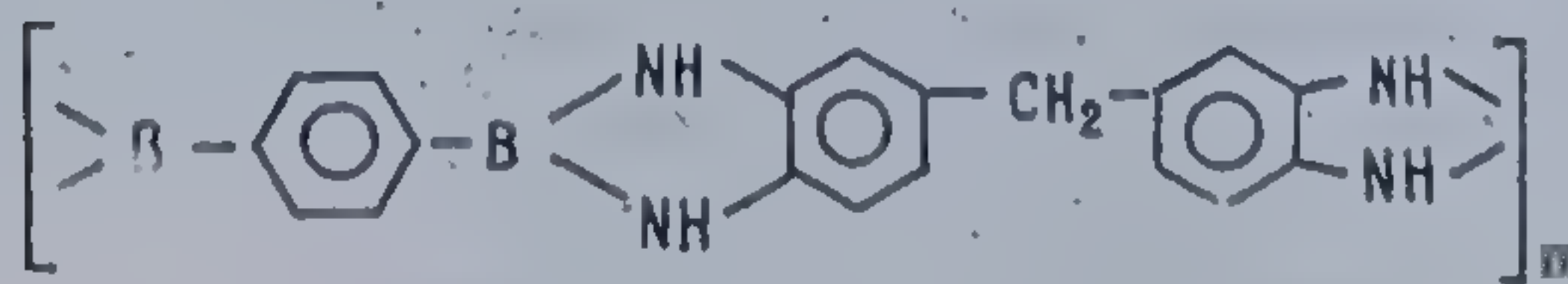


Asemenea polimeri s-au obținut și prin ruperea ciclului borazolic în prezența catalizatorilor alcalini.

Atrag de asemenea atenția metode de sinteză ce permit formarea în polimer, alături de legătura B—N și a legăturilor B—C—N. Astfel V. V. Korșak, și colab. [217] au obținut produse cu lanțuri deschise de forma:  $\left[ -B-\langle \bigcirc \rangle -NH-(CH_2)_6-NH- \right]_6$ , produse ce se topesc la temperaturi coborâte și sînt ușor hidrolizabile. Proprietăți mai interesante prezintă polimerii de compoziție asemănătoare, dar caracterizați prin structură policiclică, rezultînd de exemplu din policondensarea esterului tetrabutilic al acidului 1,4 fenilendiboric cu tetramine aromatice

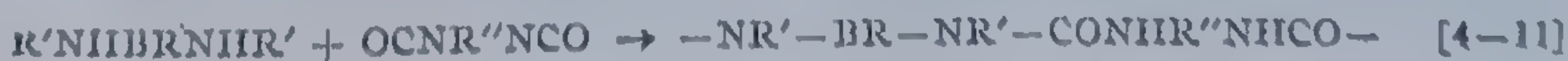


sau



care rezistă timp îndelungat la temperaturi de 400—500° și durate scurte la 800°C [218,219].

Relativ ușor se obțin compuşii poli(borureici), prin copolimerizarea organobordiaminelor cu diizocianați [220]:



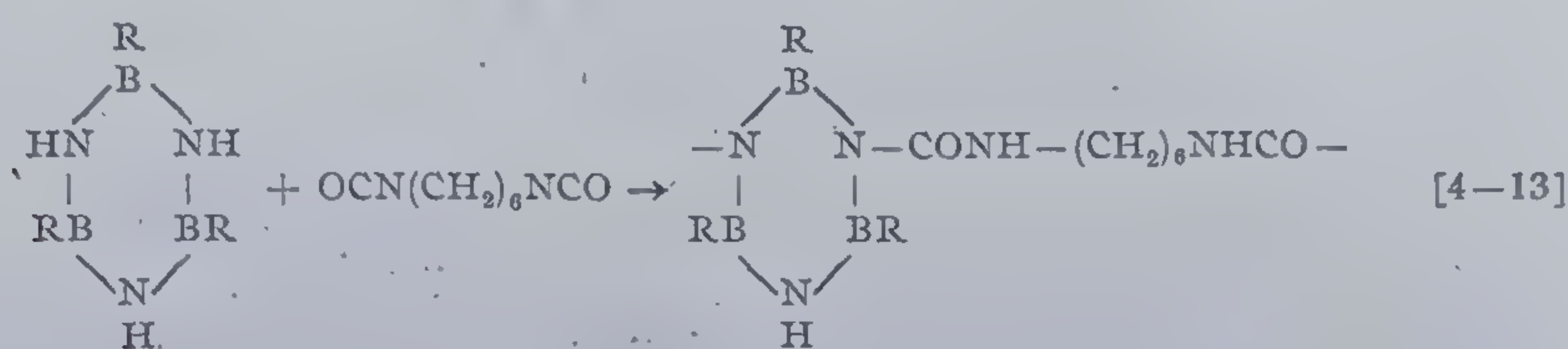


Datele din literatură arată [221] că acidul boric, în condiții moderate de temperatură poate reacționa cu izocianatii în sensul formării structurilor reticulate conținând legătura B—N—C:



Deosebit interes prezintă compușii reticulați cu ajutorul combinațiilor bifuncționale ale ciclurilor borazolice, proprietățile lor fizico-mecanice depinzând în principal de natura biradicalului ce realizează reticularea.

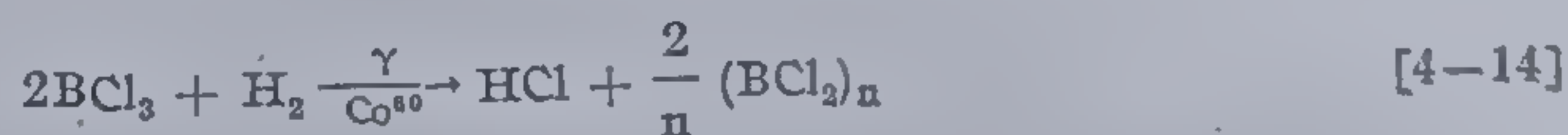
Poliborazolii reticulați pot prezenta structuri variabile după cum biradicalul ce reticulează se fixează la atomul de bor sau azot al moleculei de borazol. Din prima categorie se cunosc polimeri tridimensionali, obținuți prin copolimerizarea migratoare realizată între borazoli borsubstituiți și hexametilendiizocianați:



Se cunosc numeroși poliborazoli la care biradicalul reunește atomi de bor. O sinteză de bază în acest sens este policondensarea borazolilor—N—substituiți, caracterizați prin existența la atomul de bor a unor atomi sau grupe mobile ca hidrogenul, clorul, grupa aminică primară și secundară, alchilmercaptanică, cu compuși bifuncționali. Pe această cale s-au obținut polimeri liniari și tridimensionali.

#### 4.1.1.4. Polimeri cu legături B—Cl—B

Prin hidrogenarea triclorurii de bor, sub acțiunea radiațiilor  $\gamma$  rezultă HCl și un compus macromolecular  $(\text{BCl}_2)_n$ , stabil la acțiunea acidului clorhidric diluat sau a soluțiilor alcaline apoase chiar la fierbere [222]:



Un alt polimer  $(\text{BCl}_3 \cdot 2\text{CO})_n$  s-a obținut prin tratarea triclorurii de bor cu oxid de carbon, într-un ozonizor. Polimerul se formează ca film, are miros de cedru, se înmoaie la  $155^\circ\text{C}$  și este solubil în eter și tetraclorură de carbon [223].



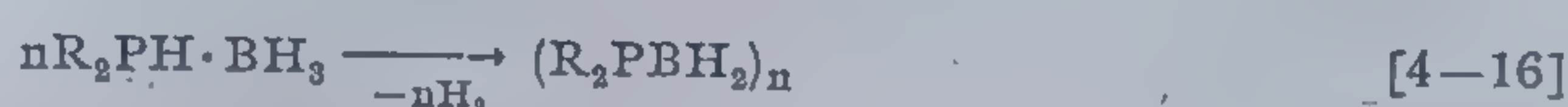
*Trihalogenurile de bor* reacționează cu cianurile de siliciu, formînd halogenurile corespunzătoare de siliciu și un compus solid, probabil de forma  $(X_3BCN)_n$  ( $X = F, Cl, Br$ ;  $R = H, CH_3$ ) [224].



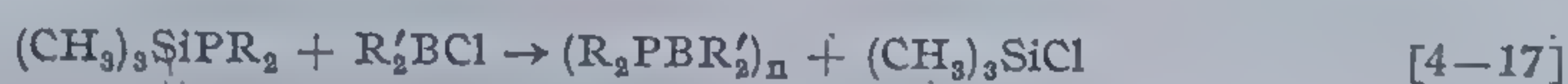
Acest material se descompune rapid în trihalogenură de bor și un produs solid negru cu formula empirică  $\text{BC}_3\text{N}_3$ , care nu pare a fi însă  $\text{B}(\text{CN})_3$ .

#### 4.1.1.5. Poli(fosfinoboranii)

Proprietăți cu totul particulare caracterizează polimerii conținând legături B—P, denumiți *poli(fosfinoborani)*. Ei prezintă deosebită inerție la acțiuni chimice și sînt termostabili. În aceste combinații fosforul este donatorul iar borul acceptorul de electroni. Se presupune că orbitalele  $3d$  ale fosforului sînt capabile de hibridizare cu electronii legăturii B—H. Aceasta determină scăderea densității electronice la atomul de hidrogen, ceea ce explică inerția chimică mai ales la hidroliză a dialchilfosfinboranilor. Acești compuși se pot prezenta atît ca structuri constituite din lanțuri liniare cît și ciclice. Polimerii liniari rezultă adesea prin piroliza complexului fluorofosfinic cu boranul:



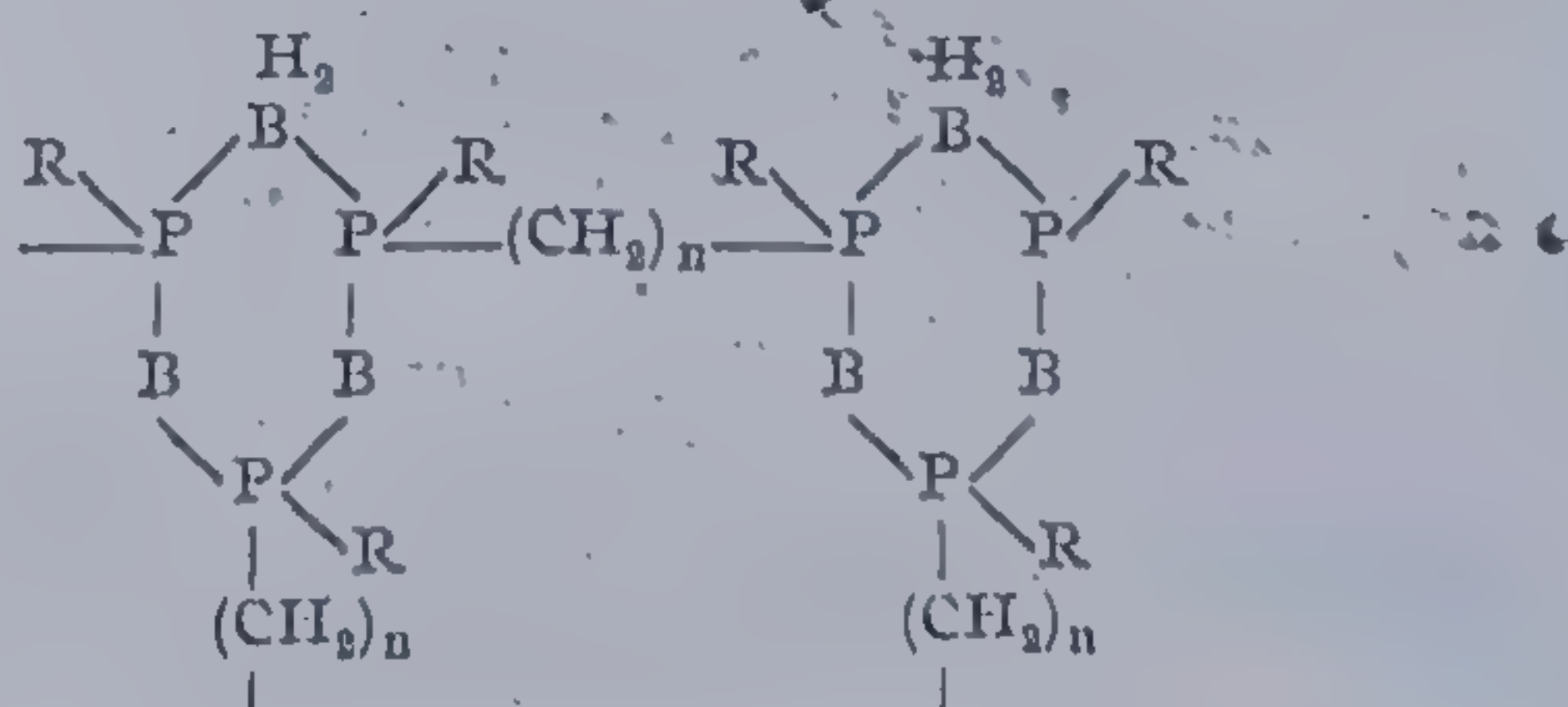
sau din trimetilsililfosfină disubstituită cu diboranul sau halogenura de dialchilboran :



Poli(fosfinoboranii) sînt instabili termic, peste 200 °C descompunîndu-se în tri-și tetrameri ciclici. Pentru a preveni acest efect se blochează grupele finale ale moleculelor liniare cu amine terțiare.

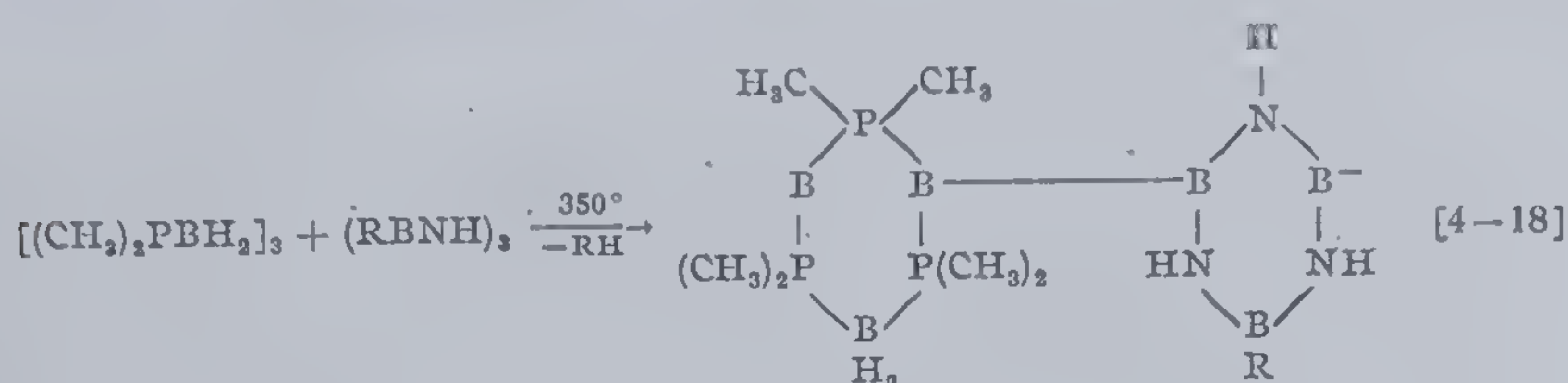
În condițiile existenței substituienților aromatici la bor și fosfor se poate obține un polimer liniar de forma  $[-P(C_6H_5)B(C_6H_5)]_n$ . Lipsa unei reticulări în acest caz este explicabilă prin faptul că atomii de bor și fosfor intră în conjugare intramoleculară cu radicalii fenil corespunzători și manifestă din acest motiv capacitate de coordinare intramoleculară.

În literatură [225] se semnalează și existența poli(fosfinoboranilor) ciclici de forma:

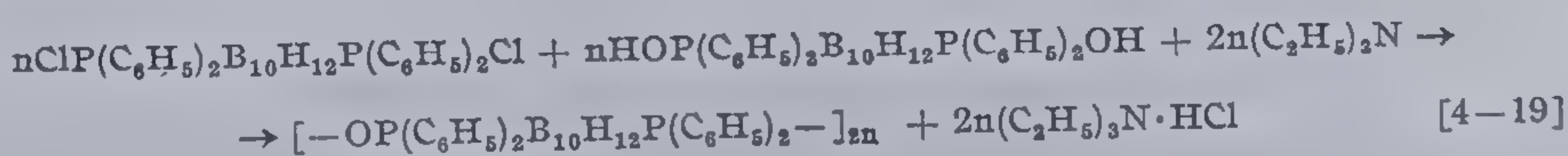




capabili să intre în reacții de policondensare cu borazoli formînd polimeri solizi, infuzibili, cu solubilitate redusă.



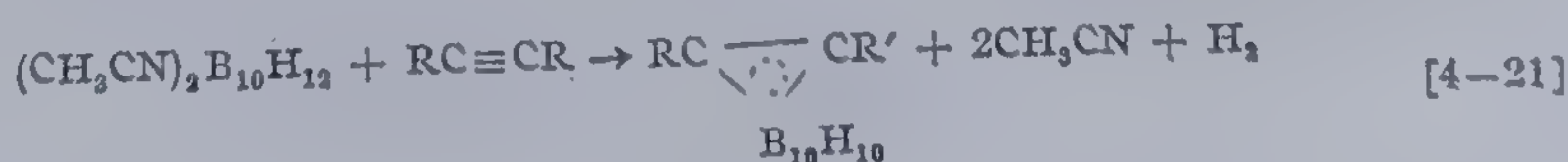
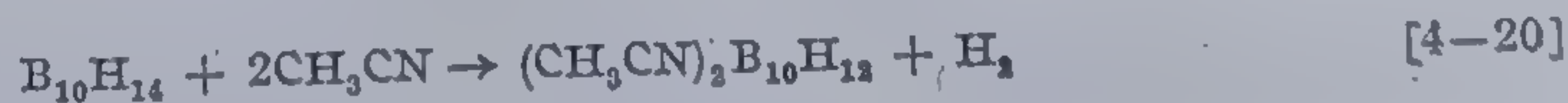
Pentru sinteza poli(fosfinoboranilor) se mai pot utiliza hidrurile de bor superioare. Rețelele electronice nesaturate ale acestor substanțe sînt capabile să rețină verigile fosfinice electronodonoare păstrînd legăturile rezistente B—B. S-a realizat astfel reacția dintre pentaboran  $B_5H_9$  și dimetilamino-dimetilfosfină obținîndu-se un polimer foarte rezistent, transparent, cu structura:  $\{B_9H_8[(CH_3)_2P]_2(CH_3)_2N\}_n$ . În această combinație ciclurile fosfinoboranice sînt legate de agregatele borhidrurilor sub forma macromoleculelor liniare, reticulate transversal cu grupări aminice. Asemenea polimeri, s-au sintetizat plecînd spre exemplu de la carboran, prin condensarea bis(clor-difenilfosfinei) decaboranului cu bis(oxidifenilfosfindecaboran) în prezența aminelor terțiare:



Asemenea polimeri prin încălzire, pînă la temperatura de  $320^\circ\text{C}$  nu suferă modificarea lanțurilor. Poli(fosfinoboranii) liniari sînt plastici și puțin rezistenți. Cei policiclici și reticulați la temperatura camerei sînt materiale rigide, iar la temperaturi ridicate devin plastice; ei prezintă bună adeziune la metale și sticlă.

#### 4.1.1.6. Policarboranii

Carboranii sînt produsele de reacții ale decaboranului cu combinații de tip acetilenic. Rezultă prin formarea interamediară a unui complex al decaboranului cu baze tip Lewis (nitrili, amine, imine, izocianați) descompus de acțiunea ulterioară a derivatului acetilenic:





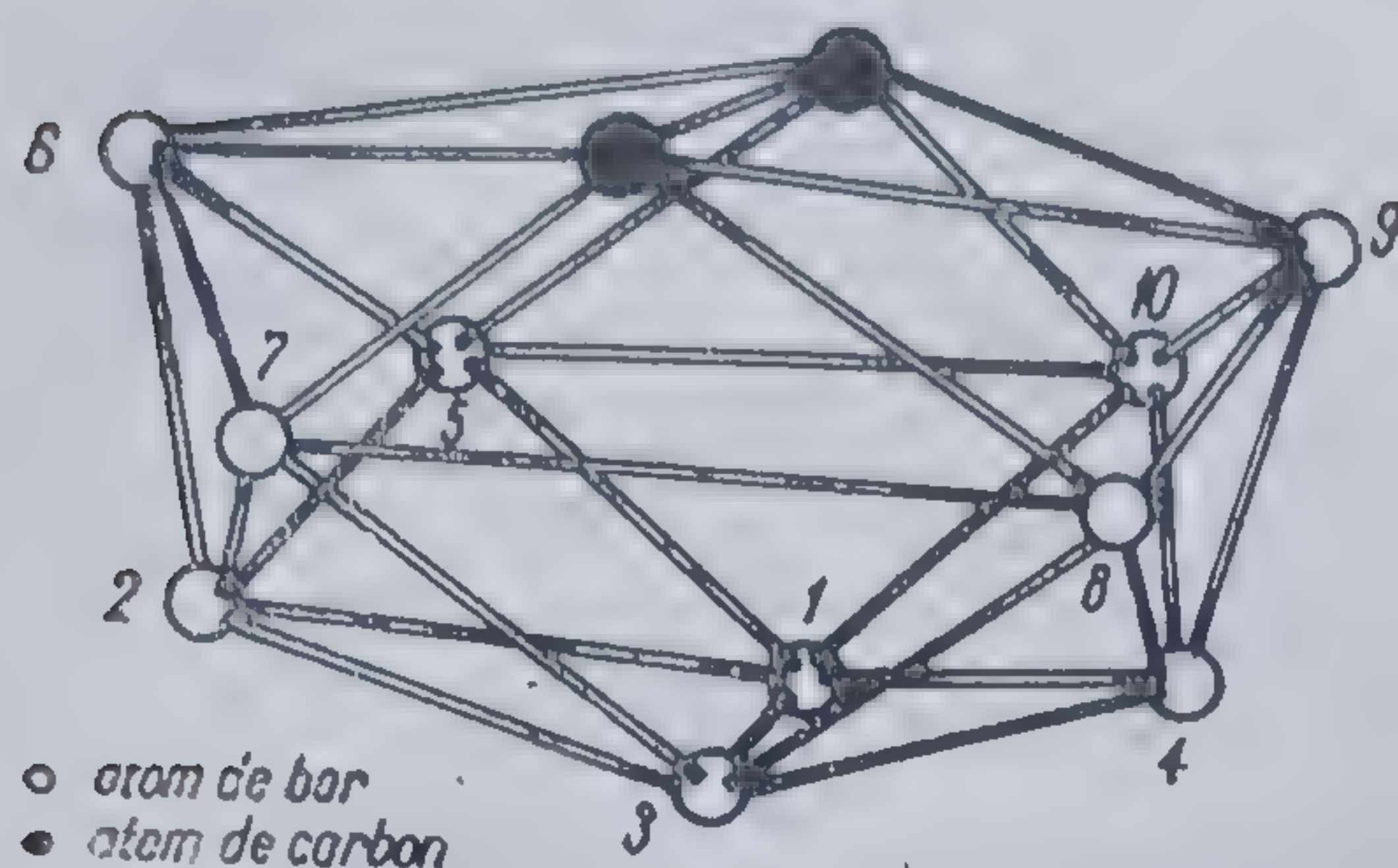


Fig. 31 Structura orto-carboranului [8]:

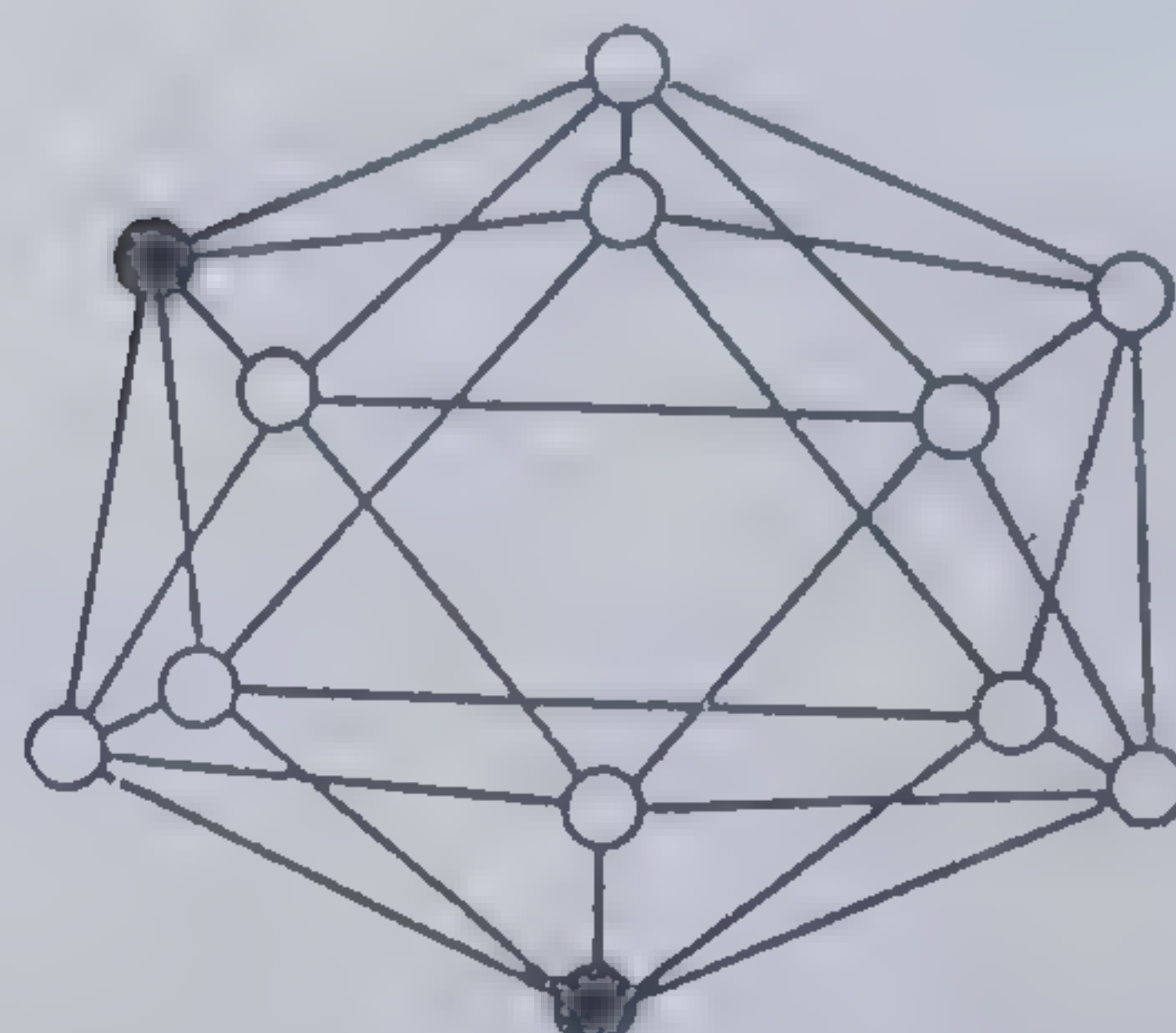


Fig. 32 Structura meta-carboranului [8]

Structura exactă a acestui compus, reprezentat simbolic prin:  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

nu este încă bine cunoscută. Se consideră în genere că el constă dintr-un ciclu format din 10 atomi de bor legați icosaedric de 2 atomi de carbon, în care legătura C—C este orientată perpendicular pe planul determinat de pozițiile 6, 2, 4, 9 ale atomilor de bor din nucleul decaboranic, așa cum rezultă din figura 31.

În conformitate cu recomandările Comitetului pentru nomenclatură al secției de chimie anorganică din cadrul Societății americane de chimie [226], denumirea de carborani se acordă combinațiilor conținând cicluri în care atomii de carbon se definesc ca heteroatomi și se indică prin cifrele 1, 2. Aceste combinații se exprimă prin formula generală  $\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}$  și

se definesc ca orto-carborani.

Atomii de bor din grupa carboranică se stabilizează prin electronii  $\pi$  ai derivatului acetilenic. Din acest motiv *o*-carboranii sînt incomparabil mai stabili termic și la oxidare, comparativ cu decaboranul. Totuși încălzirea *o*-carboranului peste  $475^\circ$  determină izomerizarea sa la *m*-carboran (fig. 32).

Se presupune că izomerizarea termică a *o*-carboranului de tip icosaedric, caracterizată prin legătura C—C tensionată transformă această combinație într-o alta stabilă (forma meta), netensionată. În această structură atomii de carbon, devin cu totul analogi celor de bor și iau parte la formarea legăturilor tricentrale, cu cei mai apropiați atomi de bor.

Dintre polimerii carboranului descriși în literatura de specialitate mai bine studiați sînt poli(estercarboranii) rezultînd prin reacția diolilor carboranici sau cloranhidridelor acide. În tabela 26 sînt prezentate cîteva componente utilizate la obținerea policarboranilor.

Sinteza acestor polimeri s-a realizat prin policondensarea diolilor carboranici organici sau fluoroorganici și acizi bibazici sau cu cloranhidridele lor.

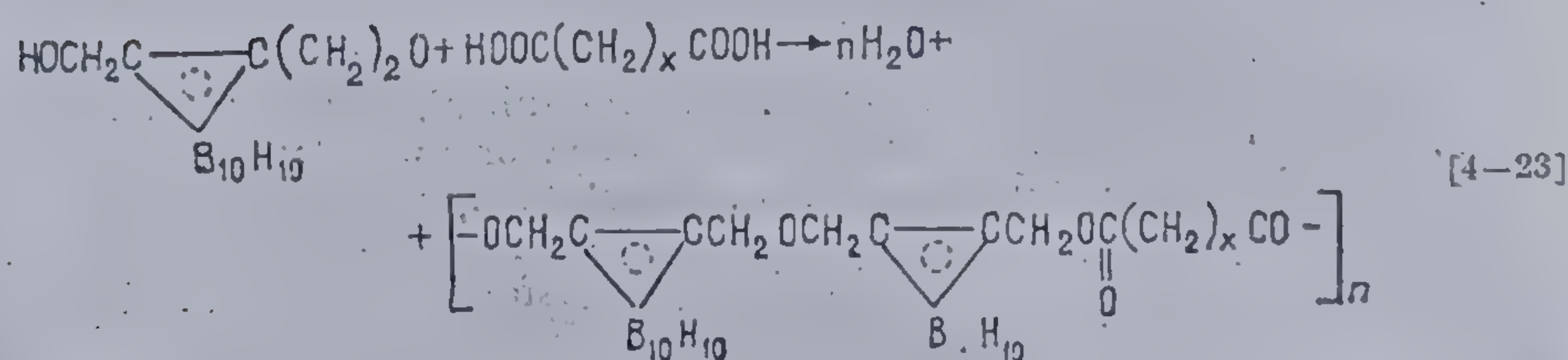
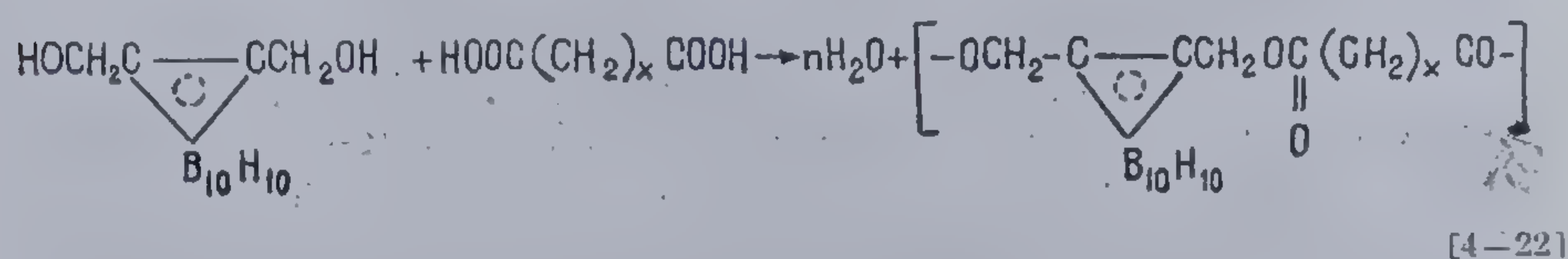


Tabela 26

Componentele principale în obținerea poliestercarboranilor [227]

| Diolcarboranici  | Diacizi carboranici   | Cloranhidride ale acizilor carboranici   |
|--|---|--|
| $\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C-CH}_2\text{OH}$                        | $\text{HOOC-C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C-COOH}$            | $\text{ClOC-C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C-ClOC}$           |
| $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$           | $(\text{HOOC-C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$ | $(\text{ClOCC} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCOCl})_2\text{O}$ |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ | $\text{HOCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOOH}$  |  |

Poli(estercarboranii) acizilor dicarbonici prezintă mase moleculare de 2 000—3 000 și rezultă prin policondensarea carborandiolilor cu diferiți acizi dicarbonici sau cloranhidridele lor:

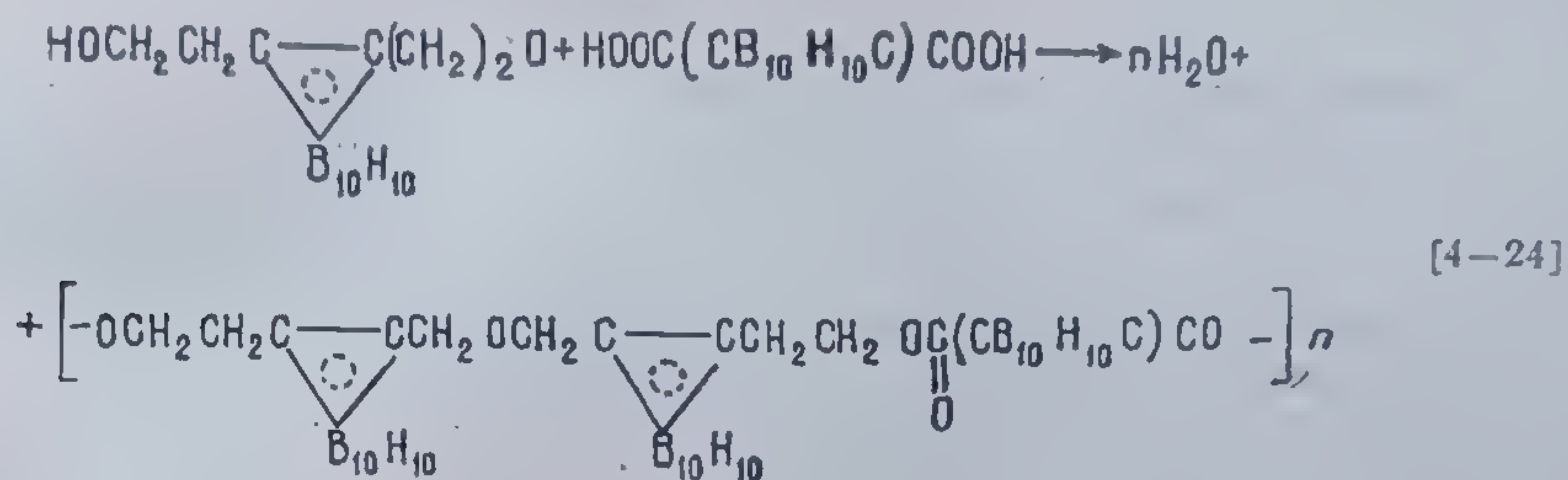


Grupa carboran reprezintă o sferă cu o rază efectivă van der Waals de 4 Å. Cercetînd proprietățile polimerilor carboranici obținuți s-a constatat că gruparea carboranică împiedică împachetarea compactă a macromoleculor și cristalizarea ulterioară a polimerului. Dacă ambele componente ce participă la sinteza unui poliester conțin gruparea carboran se constată o acțiune negativă atît de evidentă încît, sau formarea compusului macromolecular însuși devine imposibilă, sau combinațiile rezultate au masă



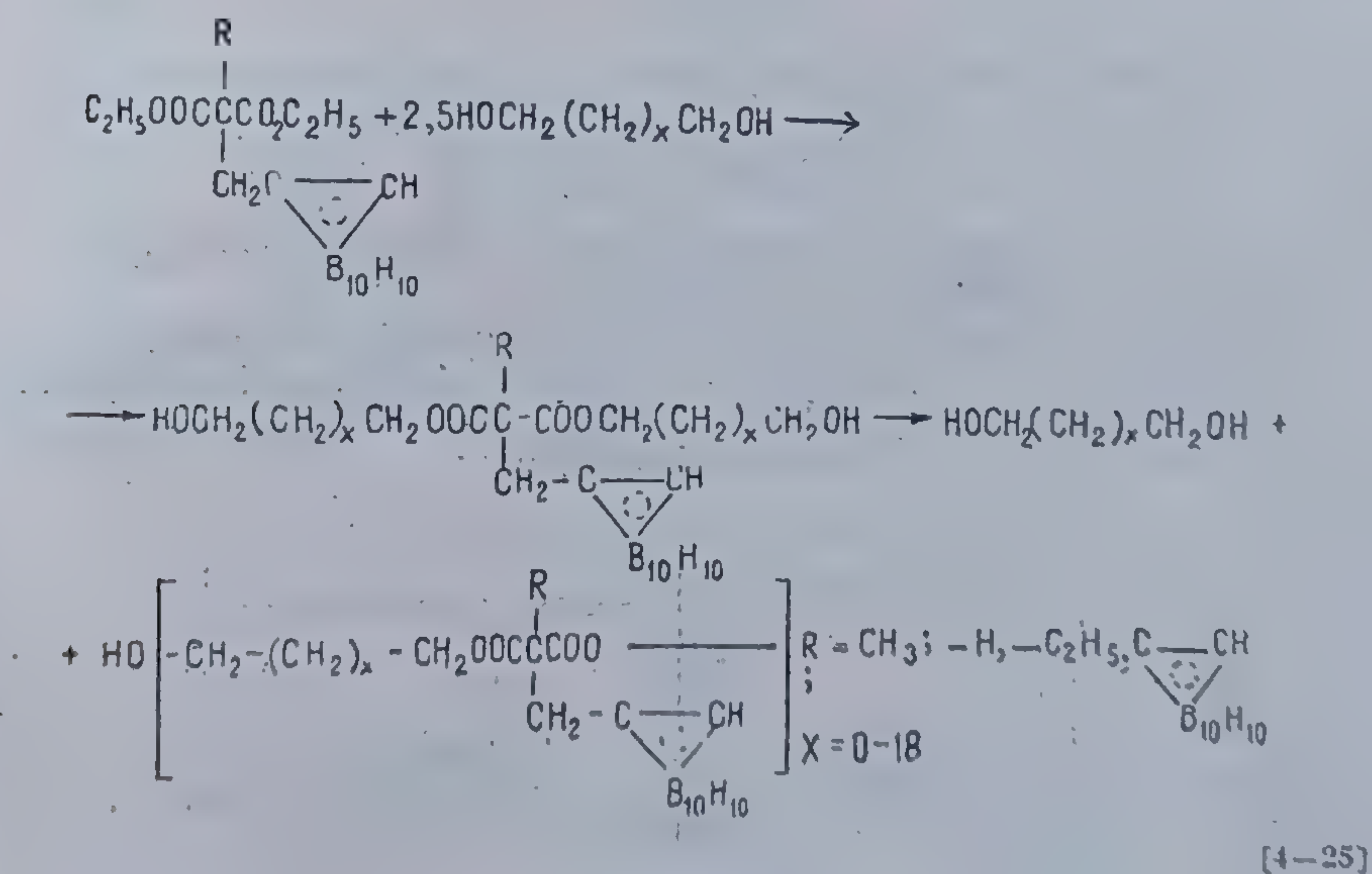
moleculară coborâtă. Se presupune că prin creșterea distanței dintre nucleul carboranic și grupele funcționale se va asigura diminuarea influenței factorului steric pe care o implică existența nucleului carboranic.

Prin reacția esterului bis(oxietil-1-carboranil metilic) cu acidul *m*-carborandicarbonic rezultă compuși macromoleculari sticloși, caracterizați printr-o cristalinitate bună, probabil datorită posibilităților de împachetare mai compactă a lanțurilor macromoleculare



Efectele sterice și inductive ale grupelor carboranice, ce inhibă procesul de polimerizare se produc atunci când grupele carboranice se găsesc în catena laterală.

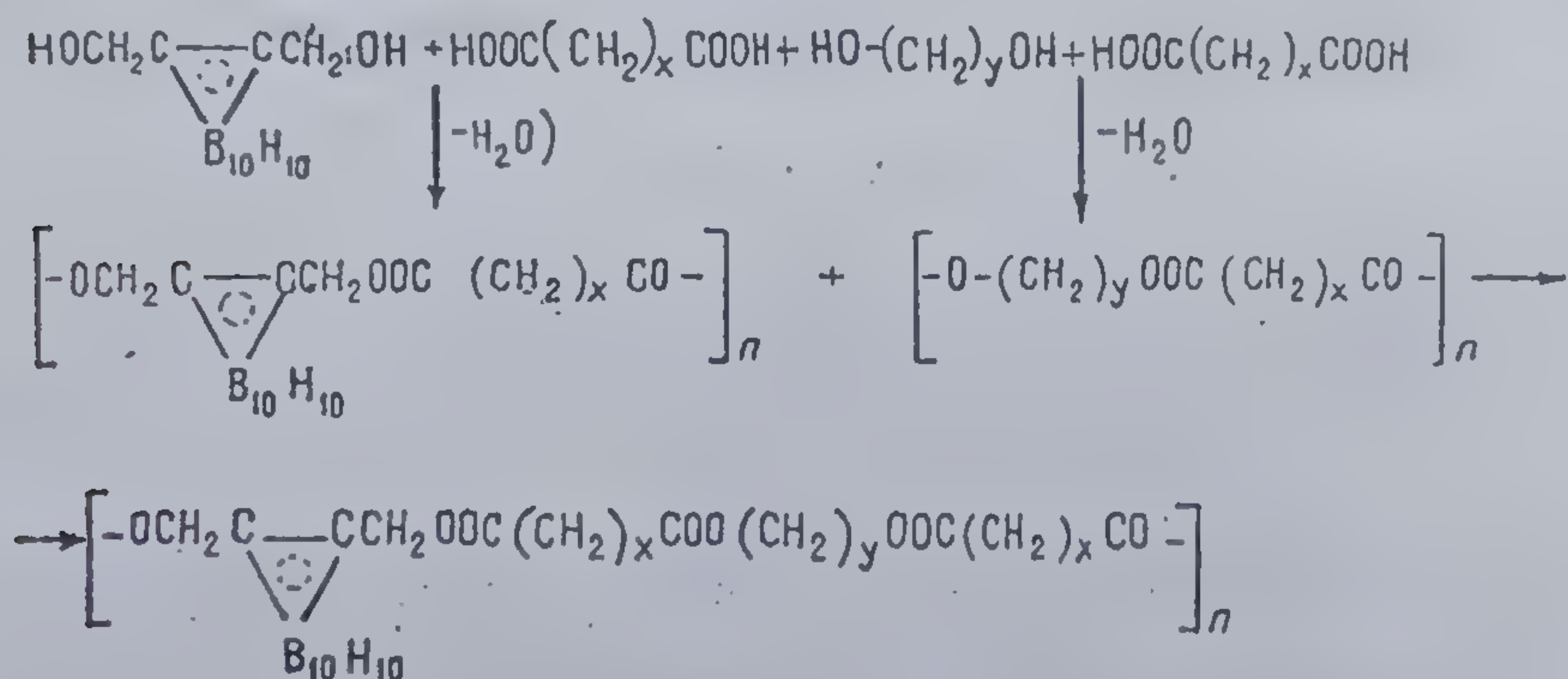
Astfel în reacția de esterificare a carboranmalonaților cu glicolii [227] rezultă polimerii corespunzători. Procesul se desfășoară prin formarea unui produs intermediar de adiție a diolului la diesterul carboranic, urmată de autocondensarea acestuia generând un polimer liniar prin eliminare simultană de glicol :





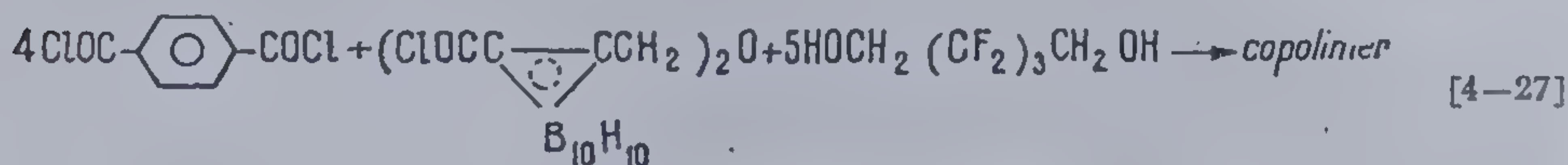
Produsele obținute reprezintă materiale sticloase cu masă moleculară relativ scăzută. Încercările de a crește lungimea lanțurilor acestor polimeri au rămas fără succes chiar atunci când s-au utilizat solvenți cu puncte de fierbere ridicate sau s-a modificat raportul molar dintre reactanți.

Rezultate îmbunătățite s-au obținut trecând la obținerea policarboranilor micești [228]. Astfel plecând de la 1,2 bis(oximetil) carborandiol, dietilenglicol și acizidicarbonici, sinteza poate decurge după schema:



[4-26]

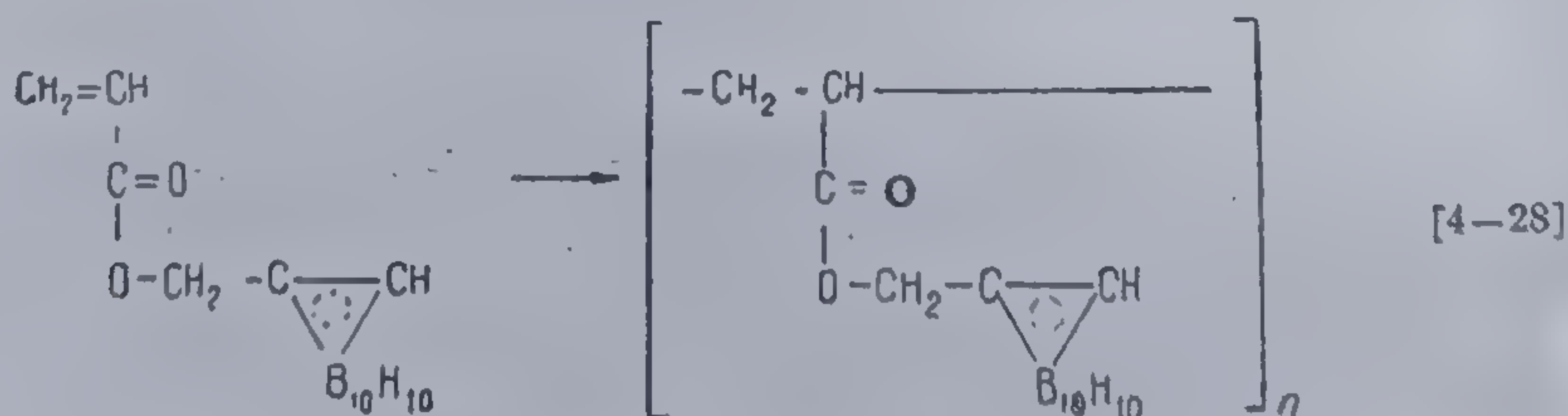
sau asemănător, utilizând însă cloranhidridele acidului tereftalic cu acizi dicarbonici și dioli fluorohidrocarbonați:



[4-27]

Metodele de copolimerizare oferă produse cu mase moleculare mai ridicate atingând 2 500—3 300.

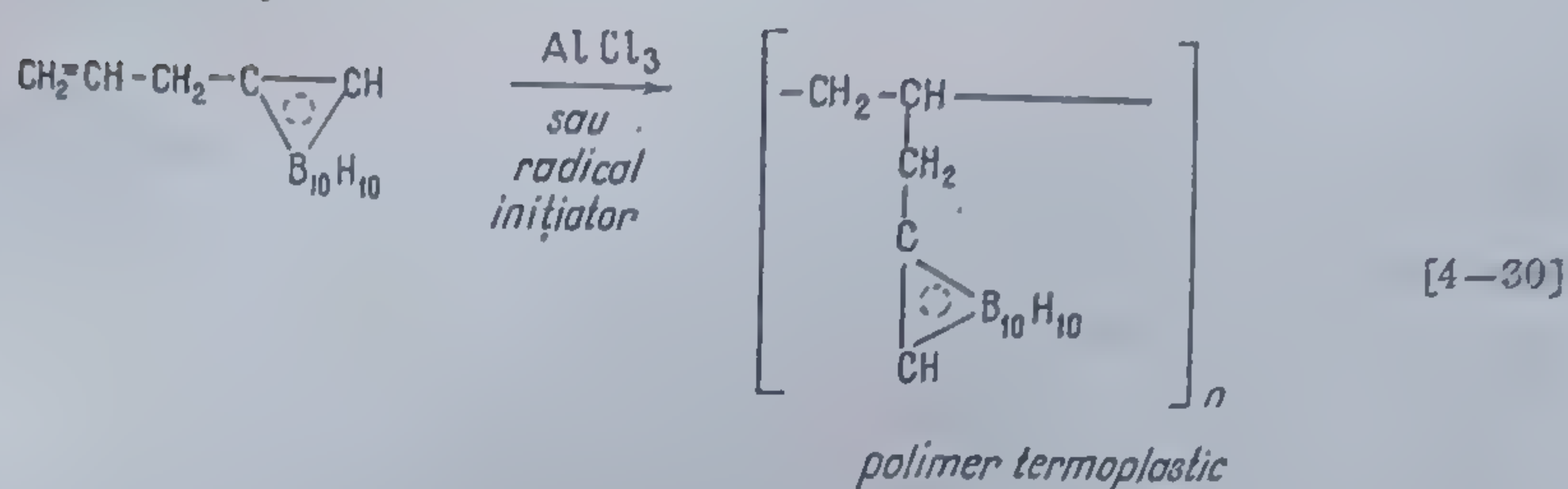
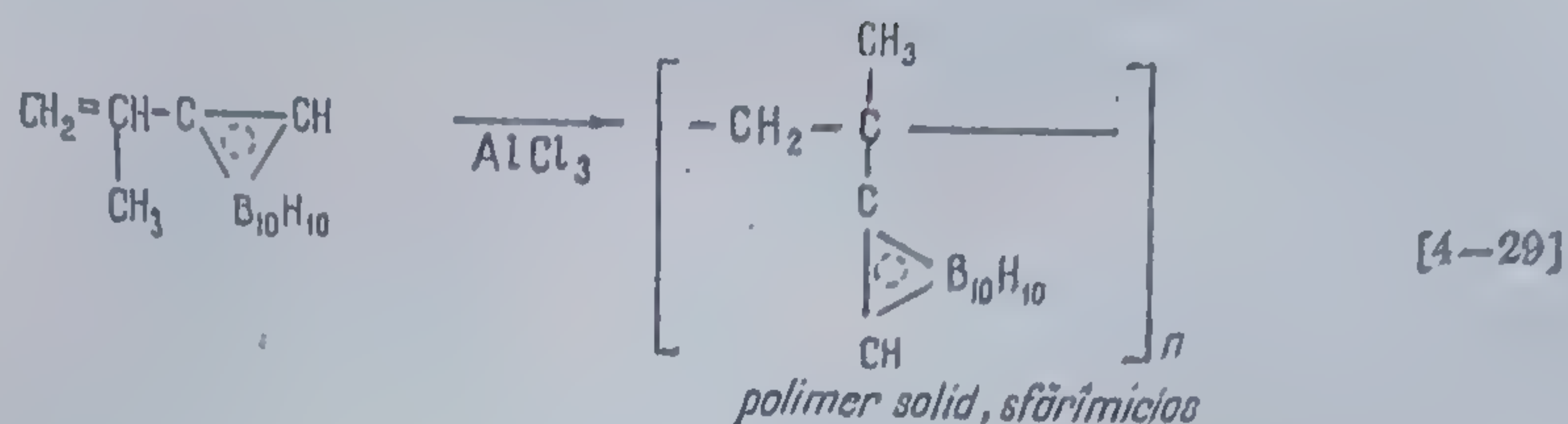
S-au făcut și încercări de polimerizare a monomerilor conținând în structura lor grupa carboran [227, 229, 230]. Astfel prin polimerizare radicalică a fost posibilă obținerea unui homopolimer, sub forma unei mase solide sfărâmițoase, care la 165° ia aspect cauciucos:



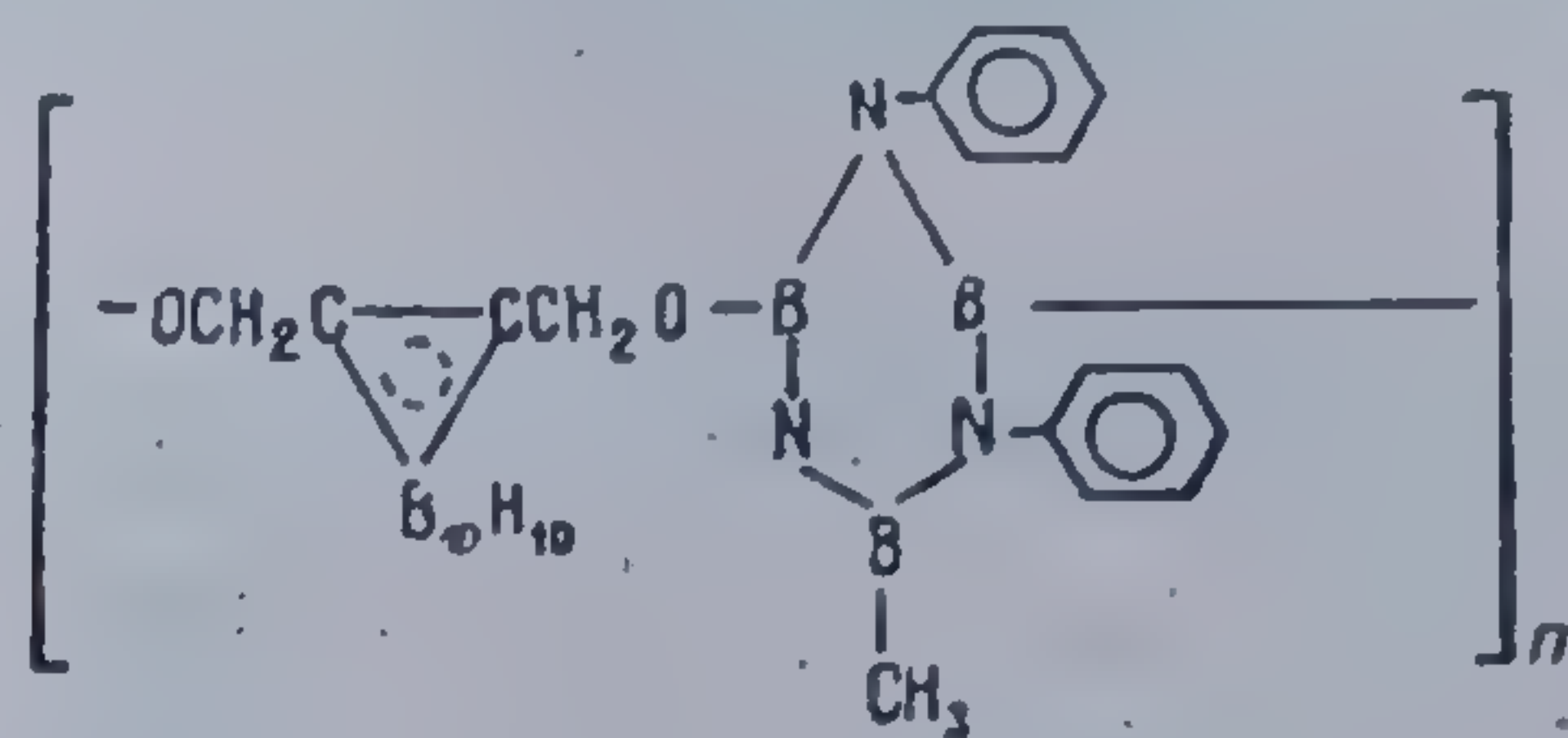
[4-28]



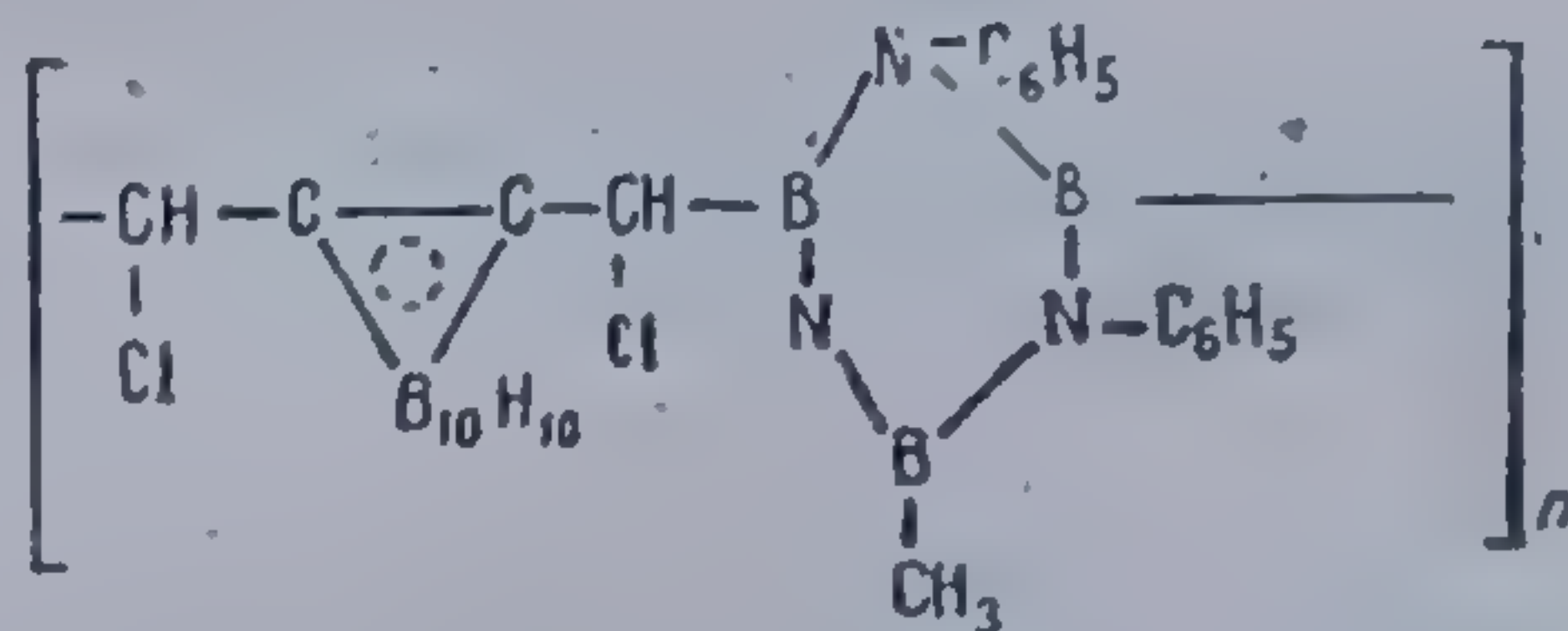
sau alte exemple de polimerizare:



Polimeri cu deosebite proprietăți de termostabilitate și stabilitate chimică s-au obținut prin reacția carboranilor cu borazoli [231]. Astfel reacția B-metil-N-trifenilborazolului cu 1, 2 bisoximetil carboranul:



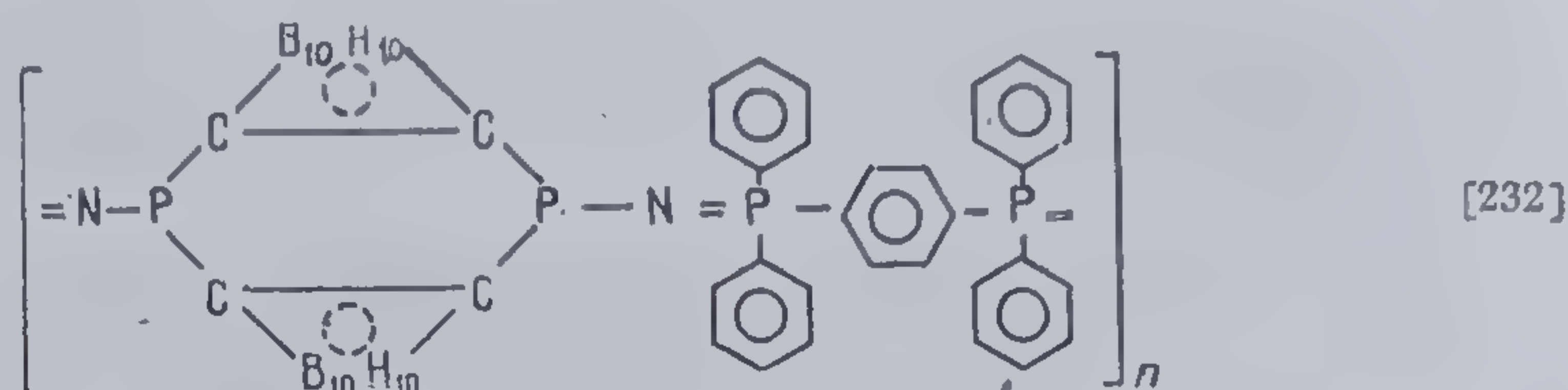
sau cu diclormetilcarboranul:



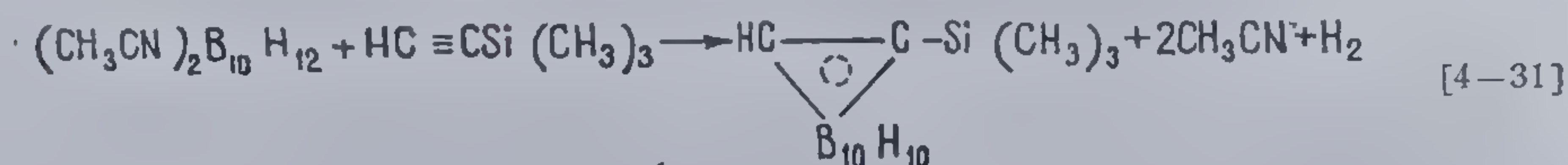
Înaltă termostabilitate și rezistență chimică la hidroliză prezintă poli(fosfinocarboranii), obținuți prin acțiunea dilitiu-carboranului asupra clorfos-



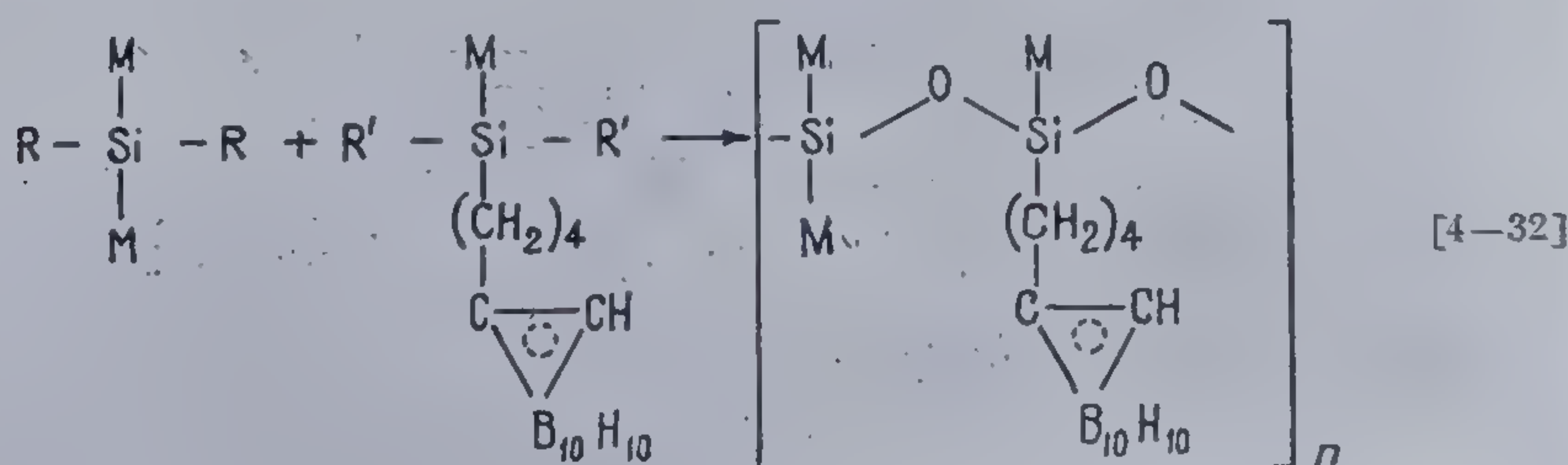
finei conținând 1—3 atomi de clor. Produsul reacției dilitiucarboranului cu trichlorura de fosfor și azida de sodiu prin copolimerizare cu  $[(C_6H_5)_2P]_2C_6H_4$  dă un polimer cu structura:



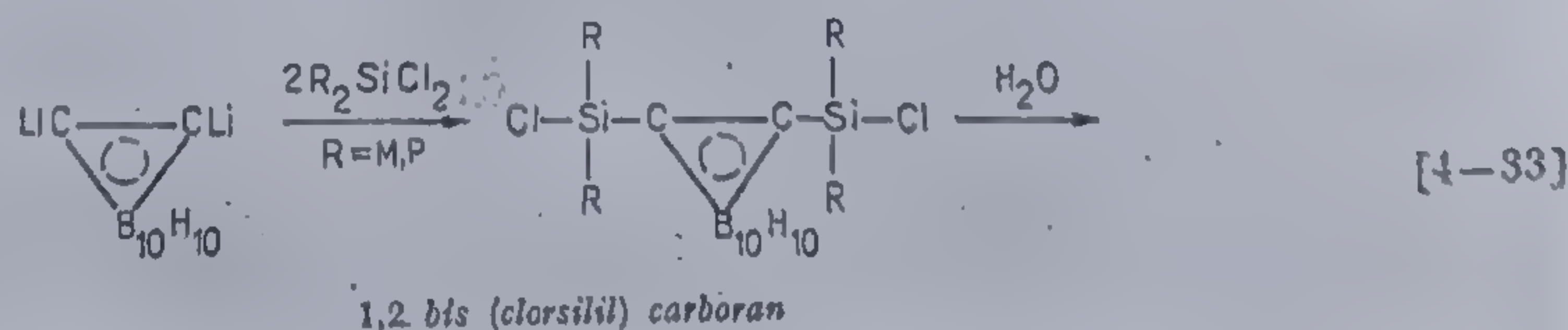
Polimeri interesați prin proprietățile lor tehnice s-au obținut din reacția carboranilor cu polisiloxanii. Primele sinteze au urmărit realizarea unor compuși care să conțină legături nemijlocite între grupa carboran și atomul de siliciu, dar s-a constatat că aceștia sînt instabili termic și hidrolitic. Prin reacția etiniltrimetilsilanului cu 6,9 bis(acetonitril) decaboran rezultă un produs caracterizat printr-un punct de topire de 80—85°C,



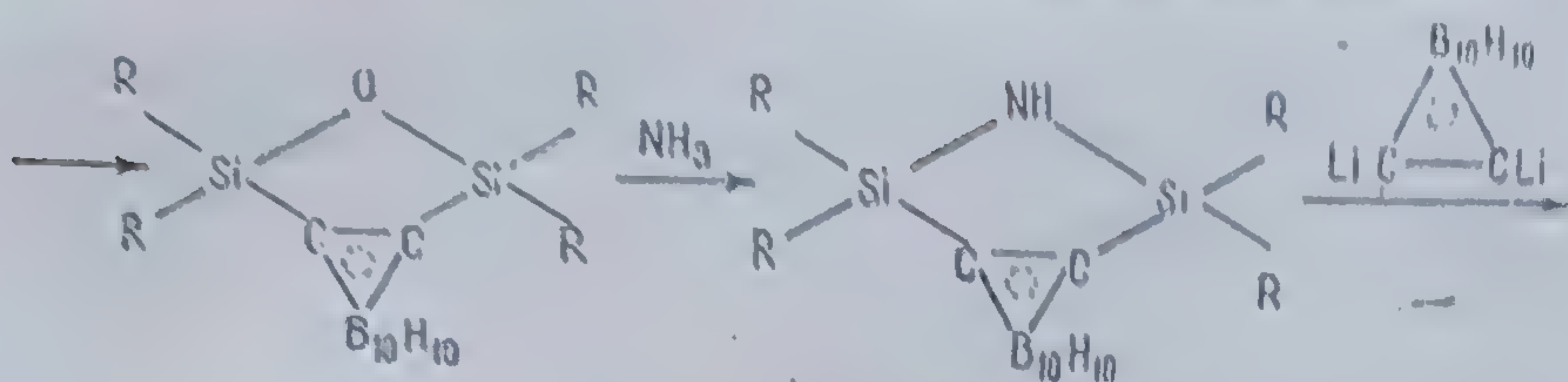
sau polimeri cu masă moleculară mai ridicată (13 000), flexibili, solubili în acetonă, prezentînd proprietăți de curgere la 100°, termostabili pînă la 400°C. Se sintetizează din [230, 231]:



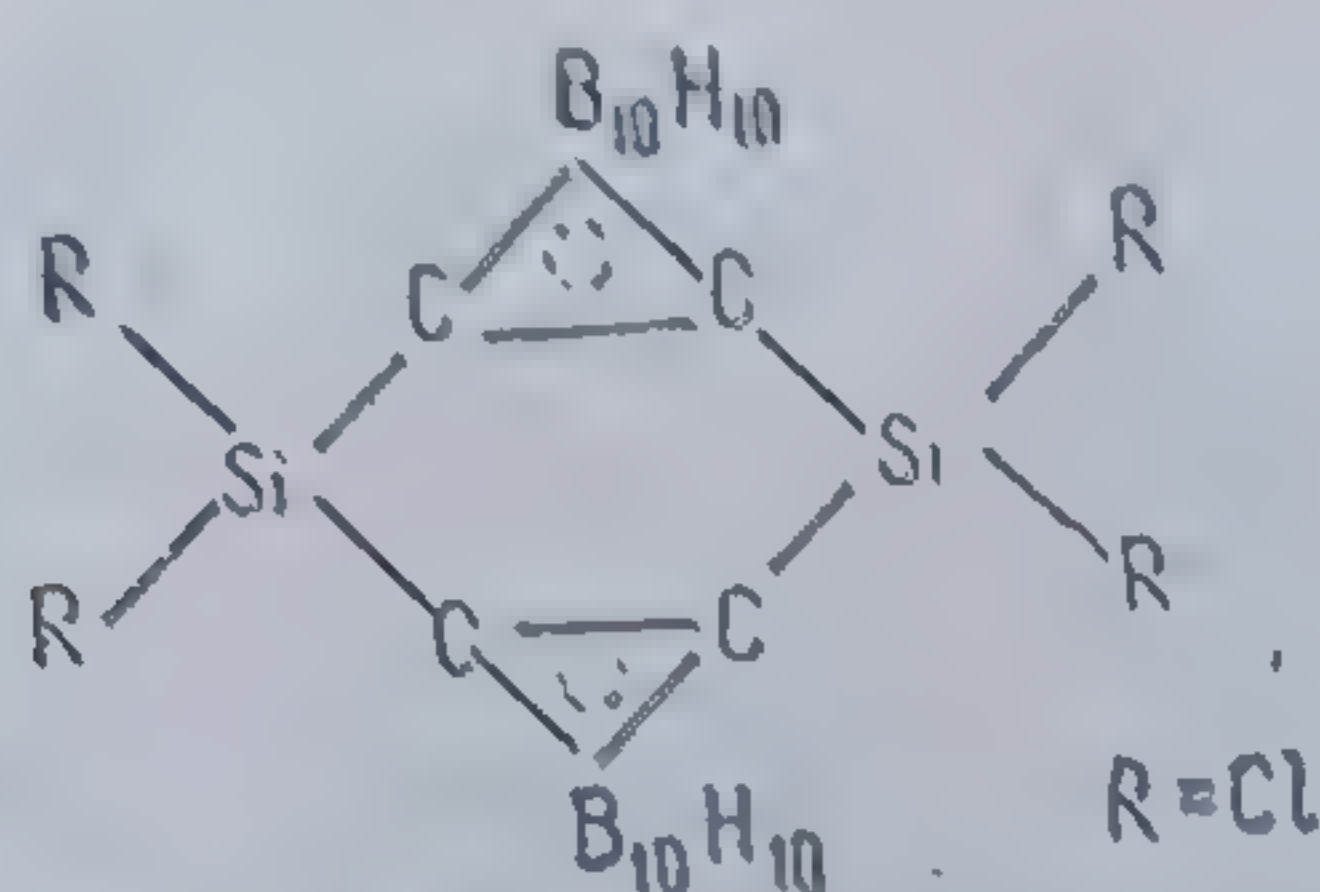
Încercările de a policondensa siloxani cu carborani au condus la formarea heterociclurilor [227, 233, 234]:







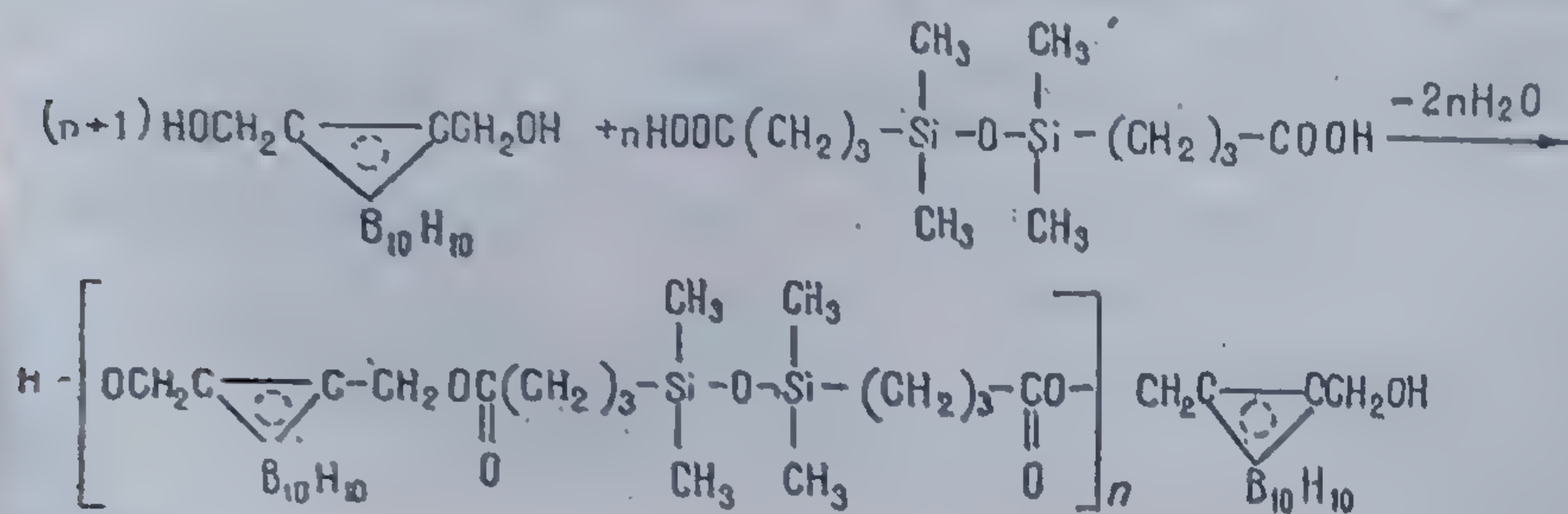
[4-33]



[4-34]

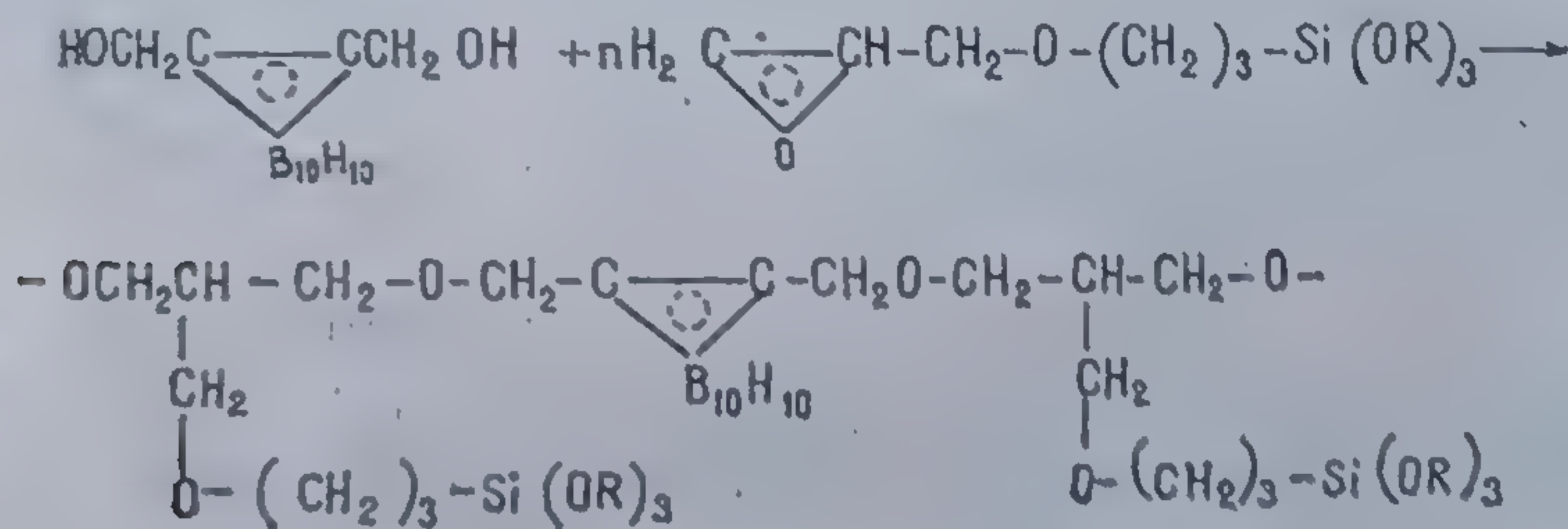
Totuși polimeri liniari, în care grupa carboran este legată indirect de atomul de siliciu au putut fi obținuți, chiar prin reacții de policondensare sau copolimerizare migratoare [235, 236]:

Un polimer, aparținând primului tip de reacție rezultă din interacțiunea 1, 2 bis (oximetil) carboranului cu acidul bis(dimetilsiloxipropil) dicarbonic:



[4-35]

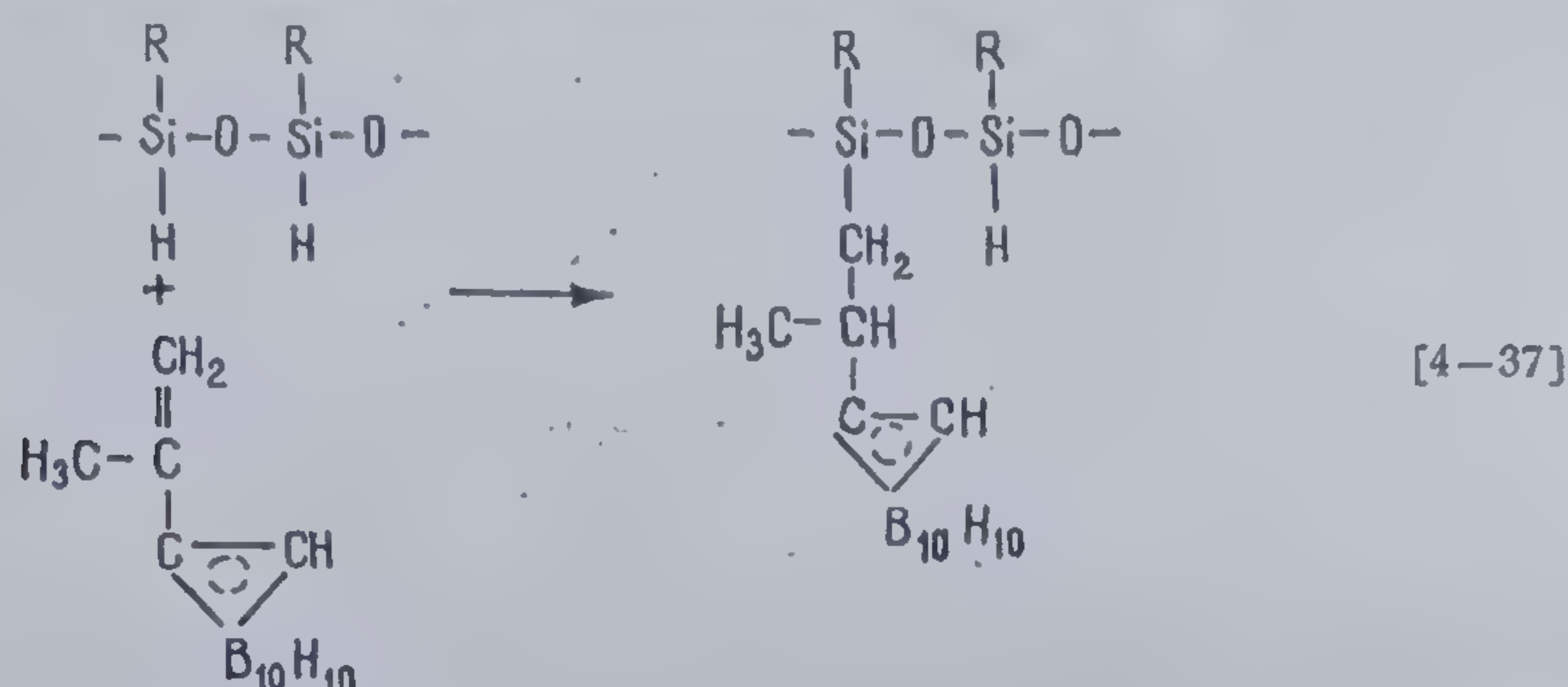
S-a cercetat de asemenea reacția de copolimerizare prin migrare dintre epoxipropoxipropiltrietoxisilanul cu 1, 2 bis (oximetil) carboranul. Ea decurge după următoarea schemă:



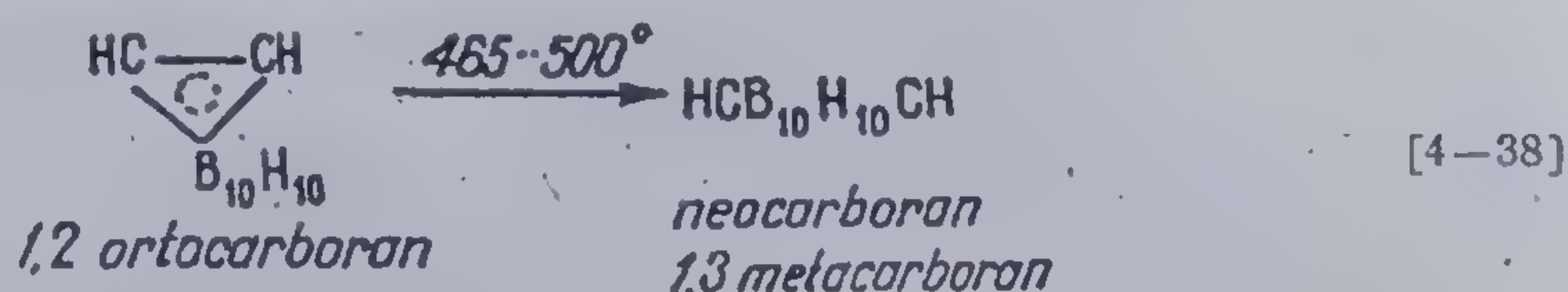
[4-36]



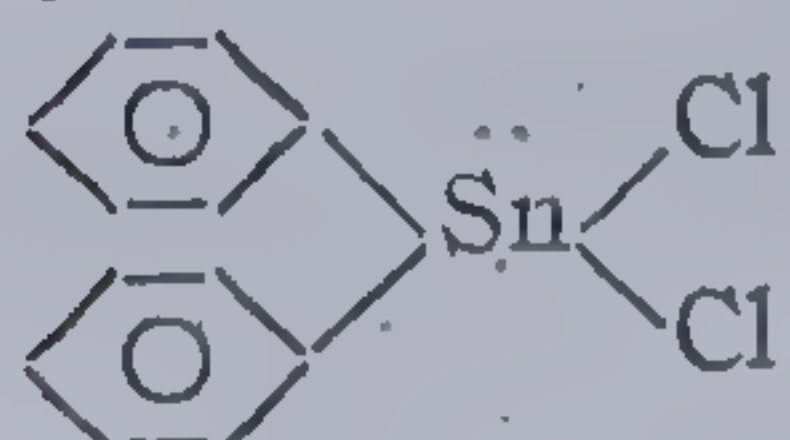
Literatura descrie și compuși macromoleculari formați din lanțuri principale polisiloxanice încadrate de grupe laterale carboran [237]:



O nouă direcție de lucru în domeniul polimerilor carboranici este izomerizarea carboranilor la neocarborani [238]:



Polimeri de forma  $[-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{M}(\text{R}_2)-]_n$  se pot prepara din dilitiu neocarboran și o dihalogenură de dialchil sau metadiaril de forma:



[239]. Gradul de polimerizare este predominant influențat

de concentrația reactanților putînd atinge valoarea 5750. Produsele sînt stabile în aer și nu se descompun la temperatura de înmuiere.

#### 4.1.2. Polimerii aluminiului

Nu se cunosc pînă în prezent compuși macromoleculari conținînd catene de bază formate din legături Al—Al. S-au sintetizat însă polimeri caracterizați prin prezența legăturilor Al—O sau Al—N și deși deocamdată produsele obținute nu satisfac din punct de vedere al stabilității chimice, se desfășoară o considerabilă activitate pentru a găsi metode perfecționate de preparare, care să confere combinațiilor stabilitate convenabilă.

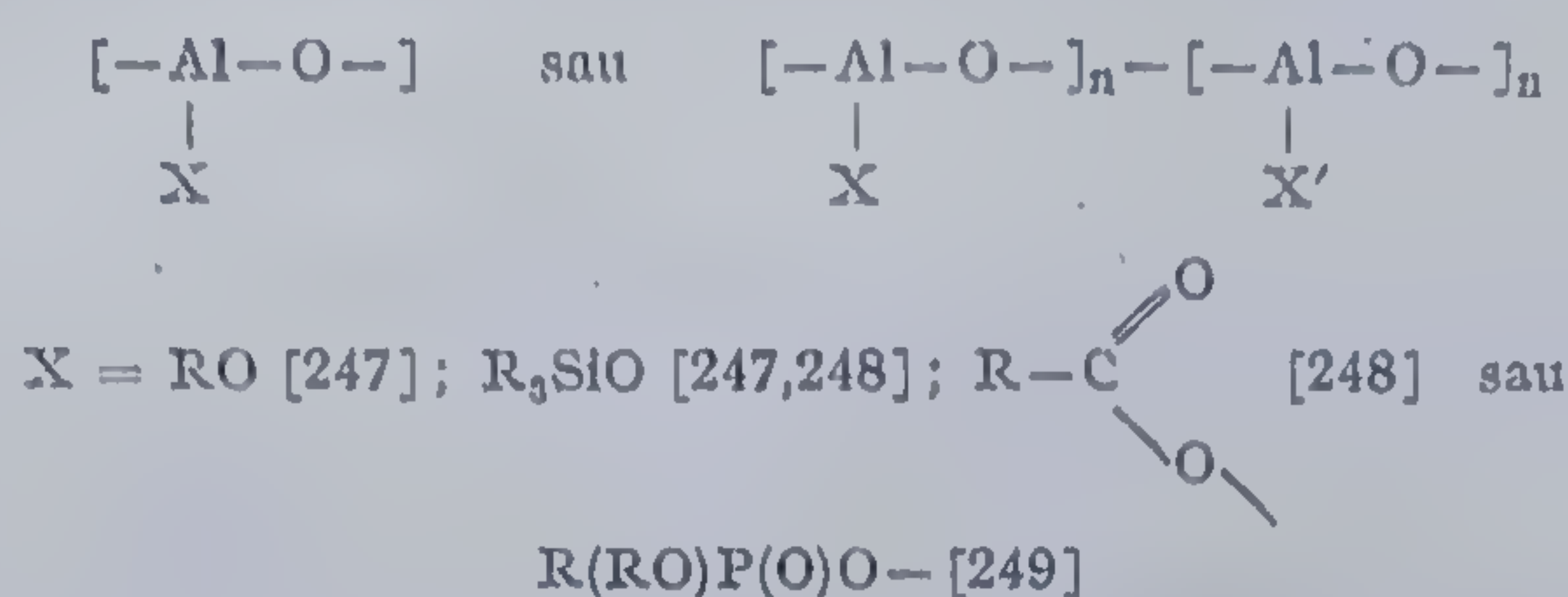
##### 4.1.2.1. Polimeri cu legături Al—O

Combinațiile macromoleculare cu lanțuri de bază Al—O se obțin ușor prin reacția alcoxizilor de aluminiu cu apă, acizi organici, amide sau dioli. Rezultă polimeri, variînd ca aspect de la cel cauciucos la cel al solidelor



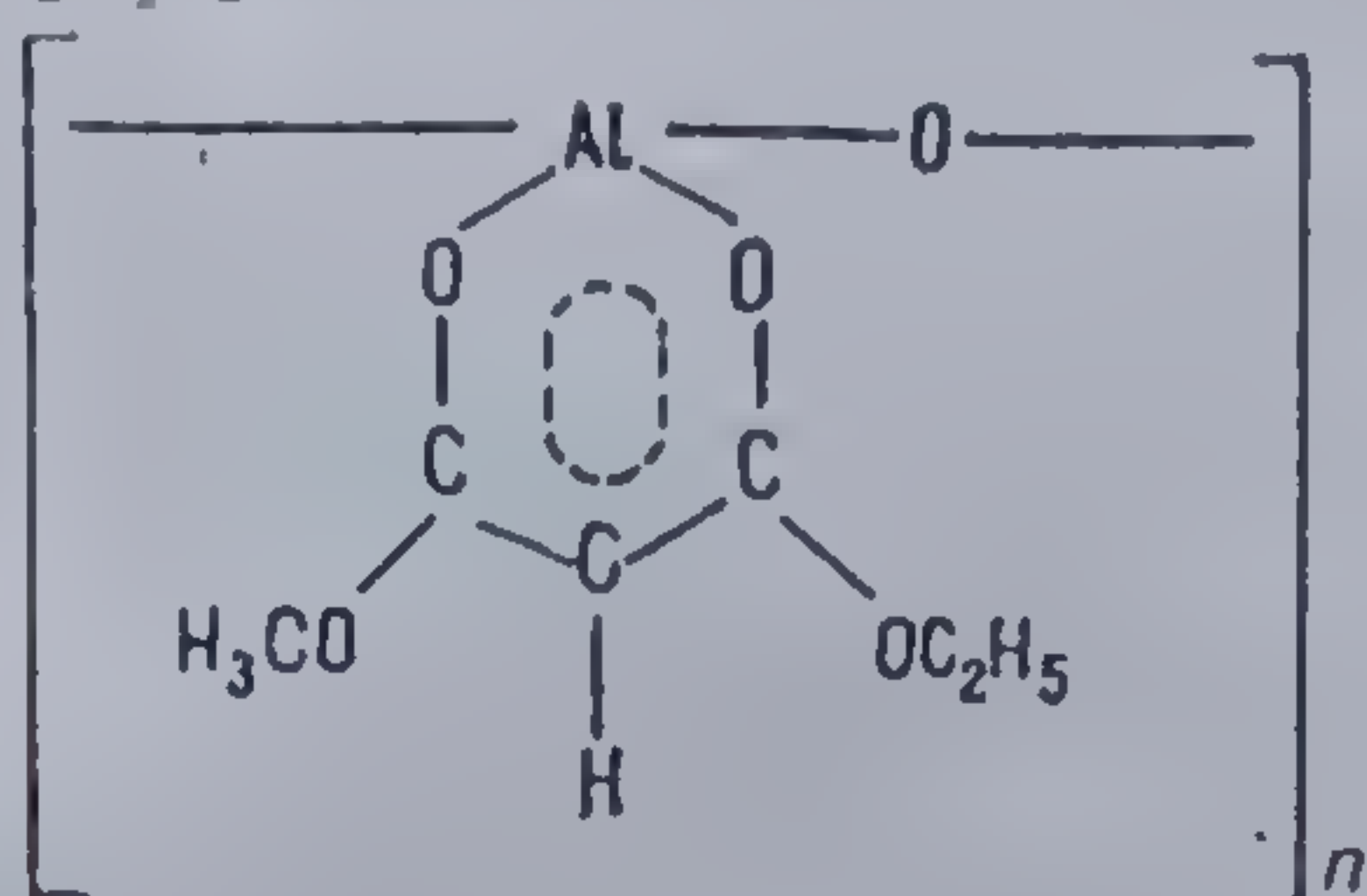
tari, sfărâncioase, utilizabili ca lubrifianți, combustibili aditivi, agenți de reticulare. Ei au devenit apți în producerea rășinilor, cauciucurilor, vopselelor, emailurilor, lacurilor, cernelii, etc [240—246].

O condiție impusă acestor structuri este ca aluminiul ce intră în constituția lanțului principal Al—O să fie prevăzut cu substituenți fixați tricoordinat:

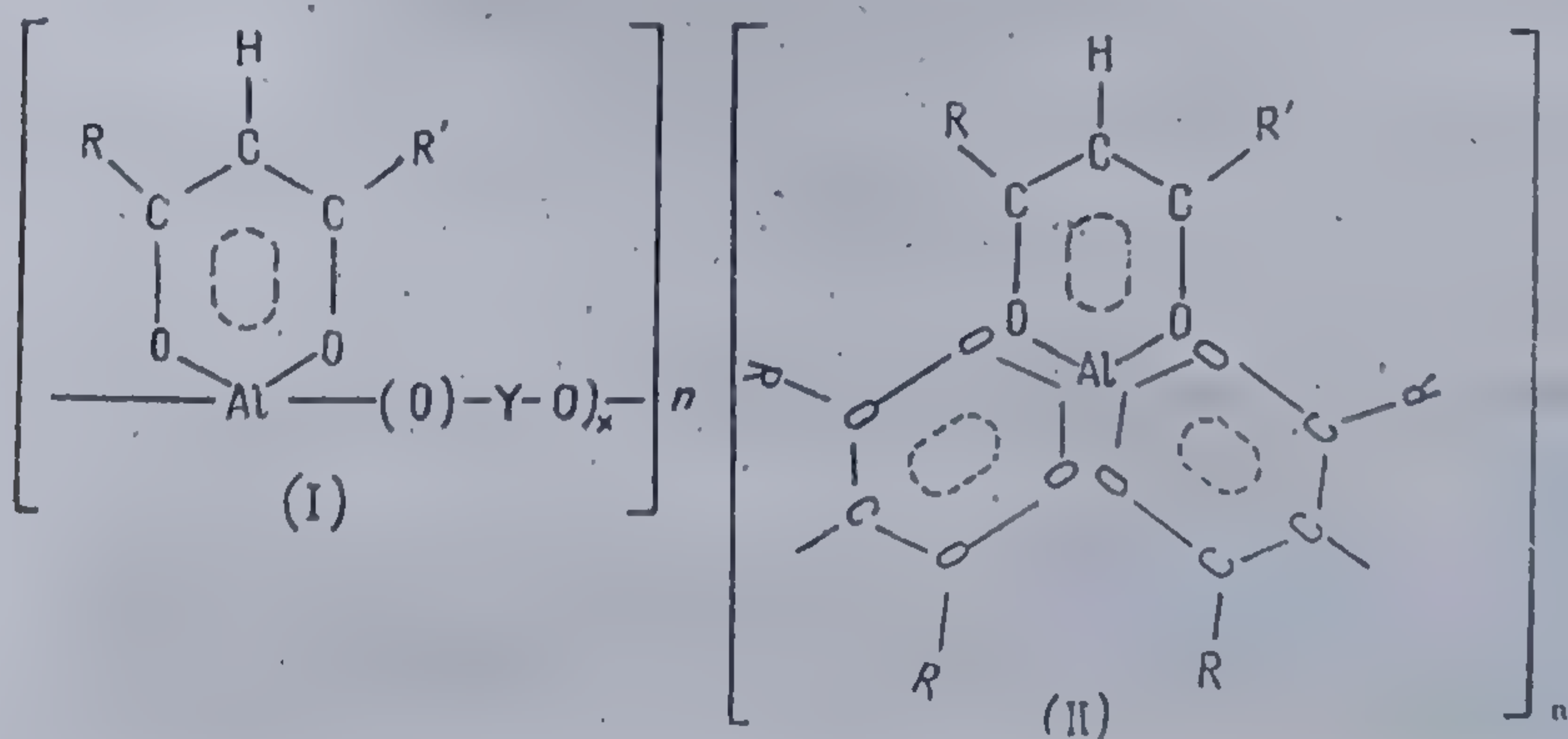


În scopul ridicării stabilității hidrolitice s-au făcut eforturi pentru obținerea compuşilor de aluminiu în care acesta să se lege tetracoordinat. Polimerii rezultați au fost de tip chelat.

Un prim exemplu este cel în care unitatea structurală este etil-acetoacetatul de aluminiu [250]:

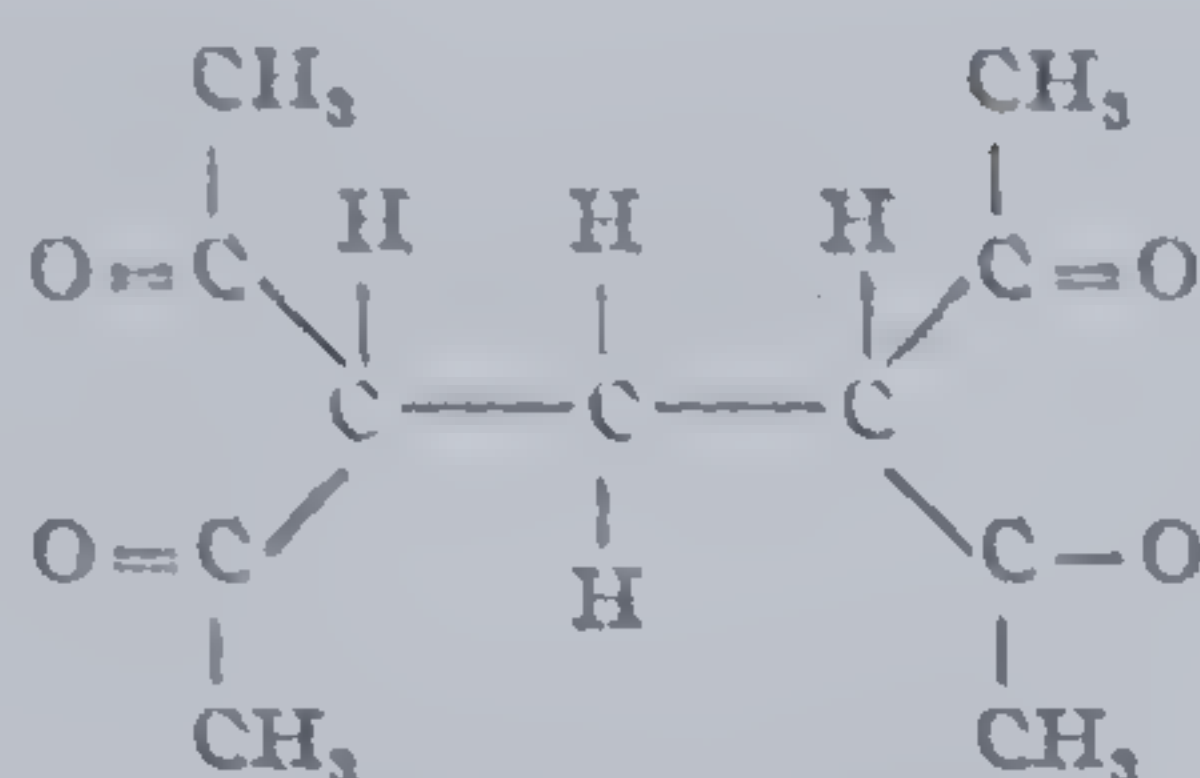


S-au preparat de asemenea polimeri conținând aluminiul legat chelatic prin punți diolice (I), sau utilizând liganzi de tipul 3,5 diacetil — 2,6 heptandionei (II) mult mai rezistenți din punct de vedere hidrolitic:





Agentul de chelare este

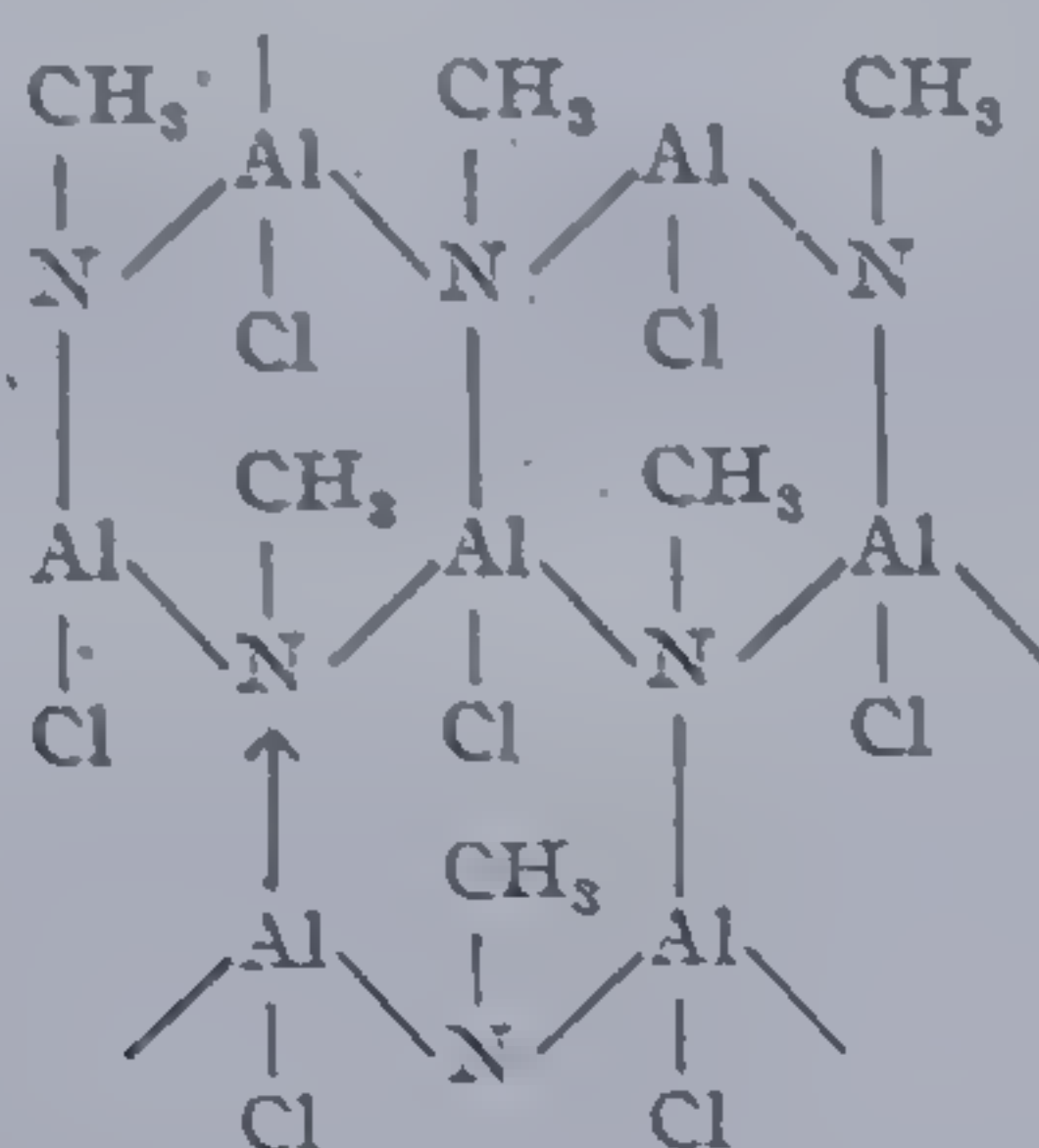


3,5-diacetil, 2,6-heptandionă

#### 4.1.2.2. Polimeri cu legături Al—N

În scopul obținerii polimerilor elementorganici cu lanțuri macromoleculare chimic stabile, mai ales la acțiuni hidrolitice, eforturi deosebite s-au concentrat în domeniul polimerilor conținând legături Al—N. Ei prezintă de regulă dificultatea de a fi instabili hidrolitic și de a se dizolva ușor în acizi și baze.

Un polimer interesant este cel studiat de către A. W. L a n b e n g a y e r [251]  $[\text{CH}_3\text{—N=Al—Cl}]_n$  reprezentînd un material solid, alb, insolubil în solvenți organici. Reacționează încet cu apa, dar complet și se dizolvă repede în acizi minerali diluați sau în alcalii. I s-a sribuit o structură în care aluminiul și azotul se leagă tetracoordinat ceea ce este în concordanță cu proprietățile sale: amorf, insolubil, nevolatil:

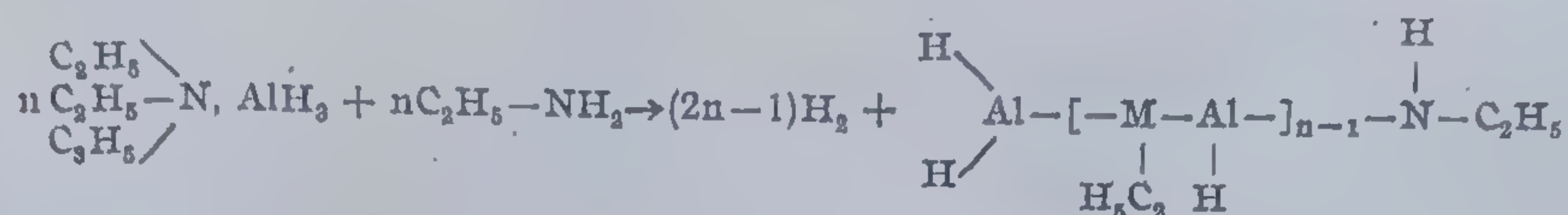


S-au preparat totuși polimeri pe bază de Al—N, complet insolubili în dizolvanți organici, plecînd de la alchilamine și alan sau clorură de trietil sau trifenil [252—257].

Un sistem interesant, este cel care utilizează ca parteneri inițiali amestecuri de benzen și etilamină sau trietilamină alan  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlH}_3]$  și care tratate la 195—205°C furnizează de asemenea polimeri insolubili, fuzibili în funcție de gradul de polimerizare între 190—194° ( $n = 3$ ) sau peste 300°



( $n=35$ ). Ambele tipuri corespund structurii :  $[C_2H_5NAIH_3]_x$ . Reacția ce stă la baza obținerii lor este [257]



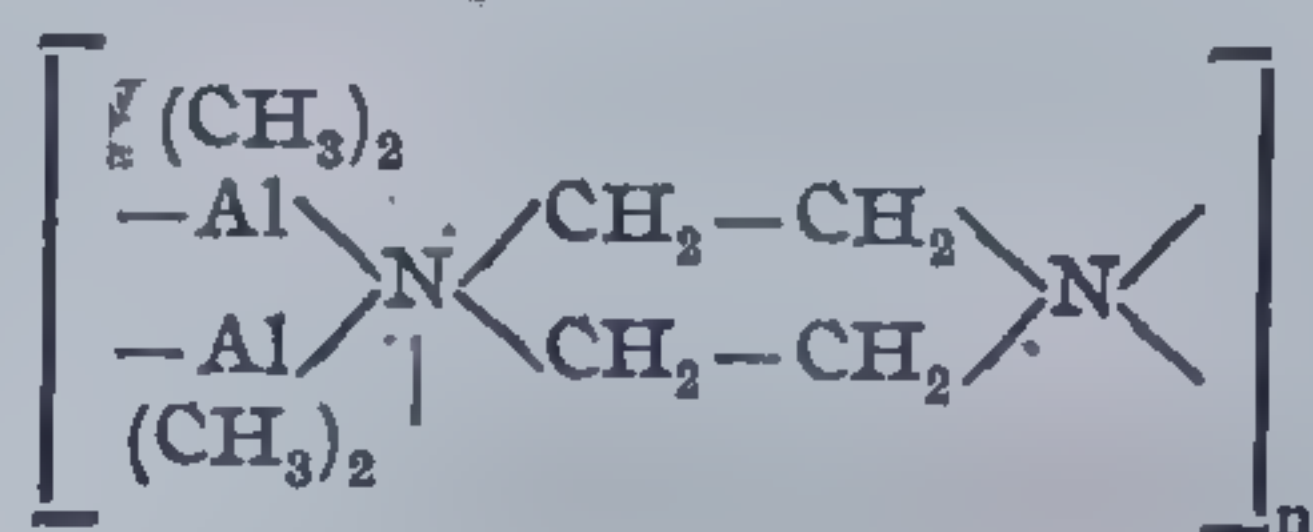
[4-39]

Acestora li s-au atribuit structuri spațiale cubice formate din legături Al—N.

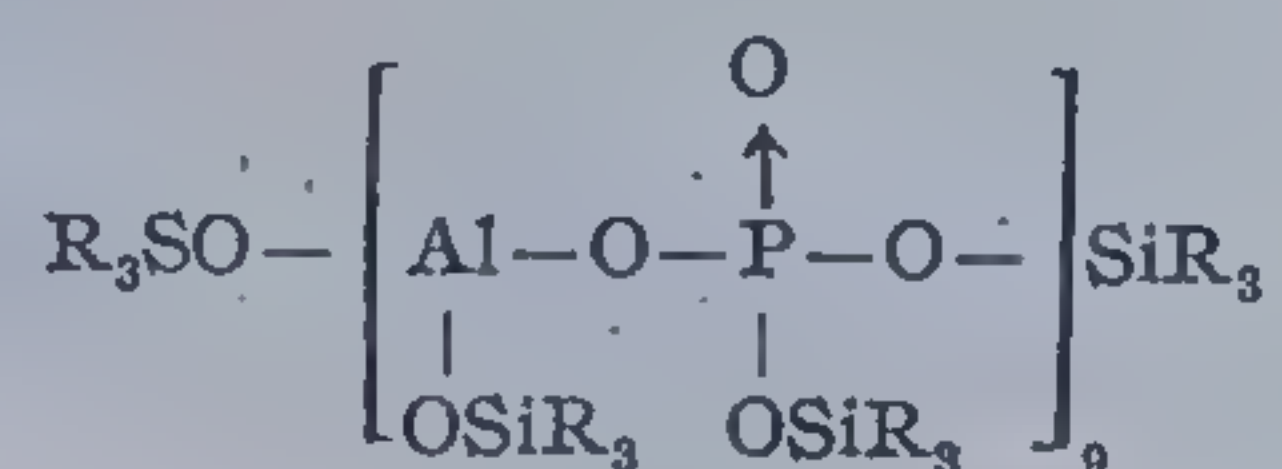
Utilizând partenei aromatici [258] (trilenilalan și arilamine) rezultă tetrameri cristalini cu puncte de topire depășind 300°C dar sensibil în schimb la acțiunea oxigenului și umidității.

S-au obținut polimeri ai aluminiului, conținând 3 elemente în lanțul de bază, caracterizați prin legături Al—O—P [8], Al—O—Si— [8], Al—N—C [259].

Din ultima categorie s-au obținut combinații în care unitățile Al—N se leagă prin grupe organice, dând o unitate structurală construită pe scheletul Al—N—C, prezentând stabilitate la acțiunea apei și termostate în aer pînă la 200°:



Gruparea RSiO, a fost intens utilizată de Andrianov și colab., în studiul heteropolimerilor cu aluminiu, conținând 3 elemente în lanțul principal și urmărind mai ales stabilizarea legăturii Al—C. Un asemenea exemplu este [246]:



Polimerii conținând lanțuri de Al—O—Si— vor fi discutați în cadrul compuşilor elementorganici ai siliciului.

#### 4.2. POLIMERII SILICIULUI, GERMANIULUI, STANIULUI ȘI PLUMBULUI

Grupa IV-a sistemului periodic, conține cele mai multe elemente larg întrebuințate la obținerea diferitelor tipuri de polimeri elementorganici. Se cunosc combinații polimerizate care conțin următoarele elemente din grupa IV: carbon, siliciu, titan, germaniu, zirconiu, staniu, plumb.

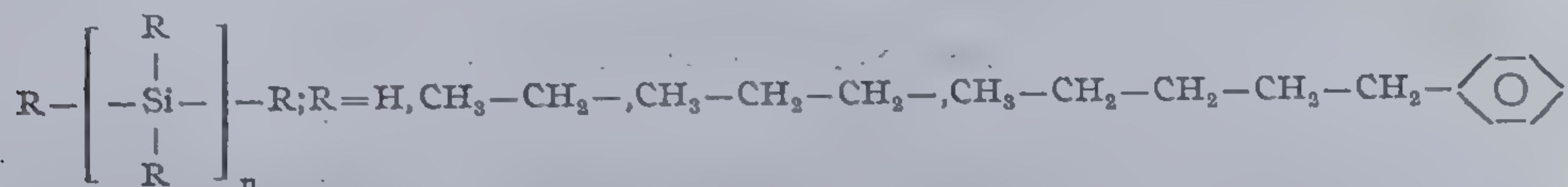


## 4.2.1. Polimerii siliciului

Chimia polimerilor organosilicici, s-a dezvoltat actualmente în așa măsură, încît în paragraful de față nu ne propunem decît o trecere în revistă sistematică și succintă a tipurilor fundamentale de legături, alcătuiind scheletul de bază a numeroși polimeri, cu proprietăți tehnice interesante, siliciul fiind al doilea element după carbon al cărui polimeri au utilizări practice dintre cele mai diverse. Ei se utilizează ca soluții siliconice, uleiuri, cauciucuri și lacuri, substanțe de impregnare textilă.

Calitatea principală a acestor compuși macromoleculari este termostabilitatea lor ridicată permițînd utilizarea în instalații ce funcționează timp îndelungat la temperaturi ridicate (pînă la 260°C).

Polimerii alcătuiți exclusiv din legături Si—Si sînt în genere produse cu masă moleculară redusă și sensibili la atacul chimic, mai ales atunci cînd conțin legături reactive Si—H. Înlocuirea acestora cu legături de tip Si—R (R — radicali organici) a favorizat reducerea susceptibilității la atacul chimic; astfel homologii inferiori ( $n = 2-7$ ) ai dimetilsilanului sînt stabili față de acidul sulfuric concentrat, la rece, iar cei superiori ( $n = 55$ ), devin insensibili și la acțiunea soluțiilor alcaline apoase [260, 261]. Acești polimeri corespund structurii:



*Poli(difenilsilanul)* insolubil, manifestă deosebită rezistență la atacul soluțiilor apoase alcaline, chiar la fierbere, în schimb suferă oxidări în prezența aerului atmosferic, lucrînd în toluen la 100° [260, 261]. Acțiunea piridinei în stare umedă determină ruperea legăturilor Si—Si transformîndu-le în legături de tip Si—O.

Pentru îmbunătățirea proprietăților, mai ales de rezistență chimică, s-a trecut la transformarea homopolimerilor de siliciu în combinații conținînd alte tipuri de legături, mai stabile.

## 4.2.1.1. Polimeri cu legături Si—O

Polimerii cu cea mai largă răspîndire industrială sînt cei ce conțin Si—O în lanțul principal.

Luînd în considerare calculele lui R. J. Thompson [262] rezultate din căldurile de ardere ale siloxanilor, ale lui I. S. Tannenbaum [263] determinate din cele ale silanilor, sau valorile obținute de T. Tanaka și J. T. Watsse [264] din evaluarea căldurilor de ardere ale oxisilanilor organici și siloxanilor rezultă valoarea energiilor de legătură ale diferitelor tipuri de legături Si—E (tabela 27). Se pare că energia legăturii Si—C



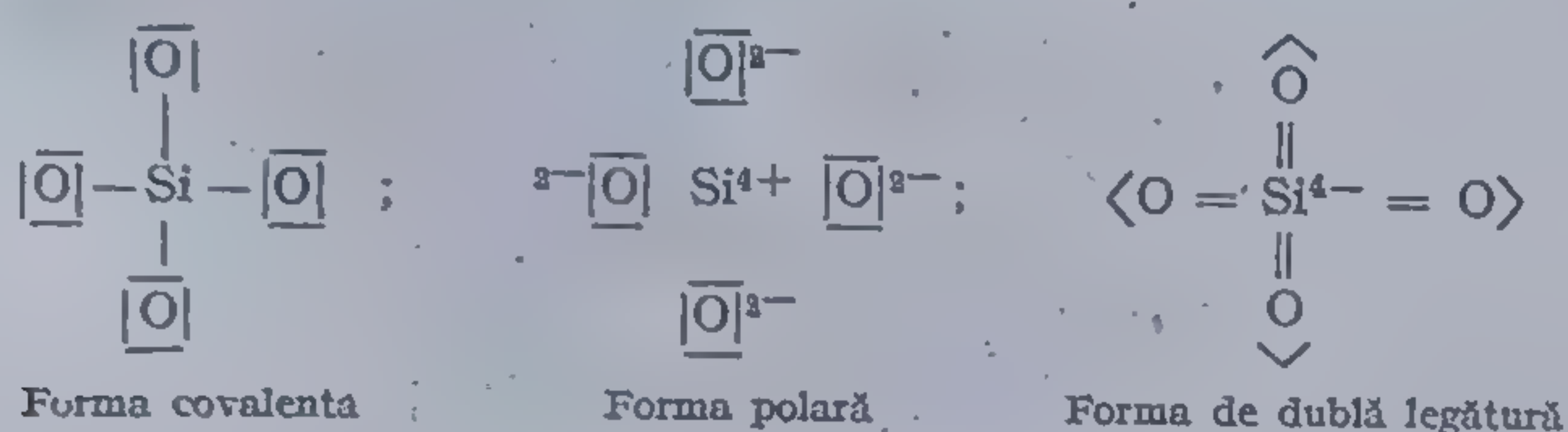
Energii de legătură în kcal/mol [265]

Tabela 27

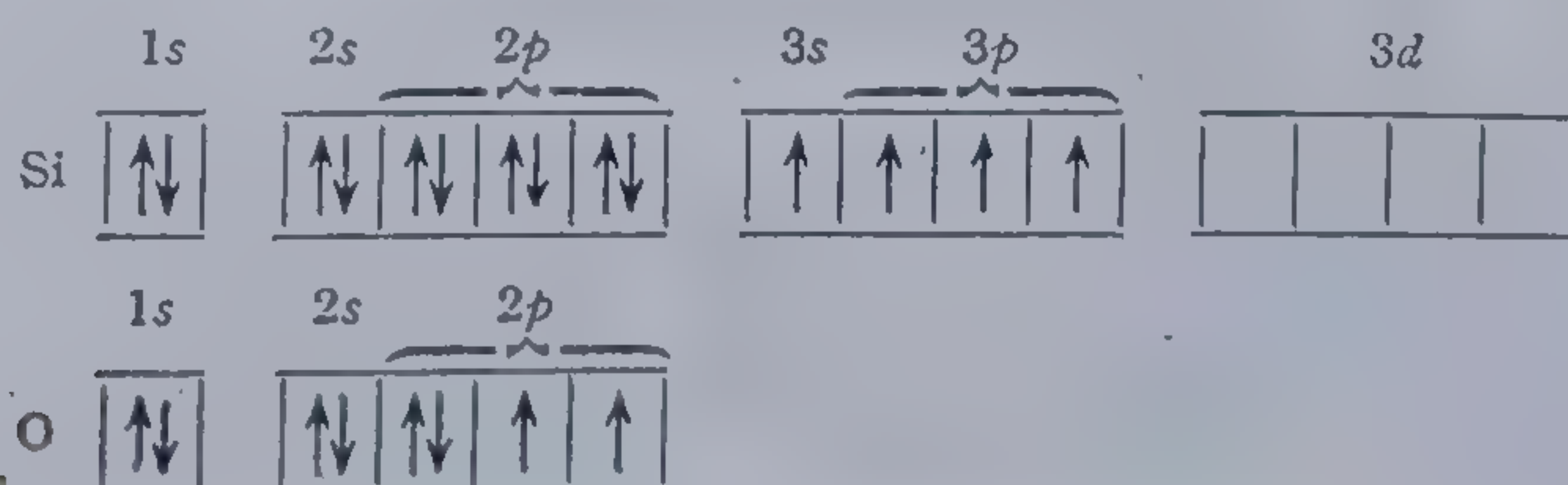
| Tipul de legătură | Valori după Pauling [266] | Valori după alți autori              |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Si—O              | 88,2                      | 106, [266]; 117 [263]; 101—102 [264] |
| C—O               | 84,0                      | 80,9 [266]; 64 [262]; 52—76 [263]    |
| Si—C              | 69,3                      | 75,0 [266]                           |
| Si—Si             | 42,2                      | 51,3 [267]                           |
| C—C               | 83,1                      | 84,9 [266]                           |
| Si—H              | 70,4                      | 79,9 [267]                           |
| C—H               | 98,8                      | 98,1 [266]                           |
| Si—F              | 129,3                     | 147,1 [267]                          |
| C—F               | 105,4                     | 102 [266]                            |
| Si—Cl             | 85,7                      | 90,3 [267]                           |
| C—Cl              | 78,5                      | 77,9 [266]                           |

depinde de natura radicalilor organici fixați la atomul de siliciu ( $\text{CH}_3\text{—Si} = 79$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—Si} = 62$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{—Si} = 54$  kcal/mol), iar în ceea ce privește legătura Si—O nu este depășită în domeniul combinațiilor acestui element decât de cea Si—F; dacă luăm în considerare valorile determinate de Pauling legătura C—F este mai puternică, după alte date, ea este mai slabă sau cel mult egală. În genere însă energia legăturii siloxanice este superioară legăturilor C—C și Si—C, ceea ce explică marea afinitate a siliciului față de oxigen, constituind principiul dominant al chimiei siliciului.

Analizând legătura Si—O din punct de vedere electronic, se constată că distanțele nucleare Si—O sînt considerabil mai mici decât suma razelor ionice, ceea ce este valabil și pentru poli(metilsiloxani). Pentru a explica această diferență se admite [265] că legătura siloxanică reprezintă o legătură de rezonanță la formarea căreia participă trei efecte limită, care pentru complexul  $\text{SiO}_4$  se pot reprezenta, după cum urmează:

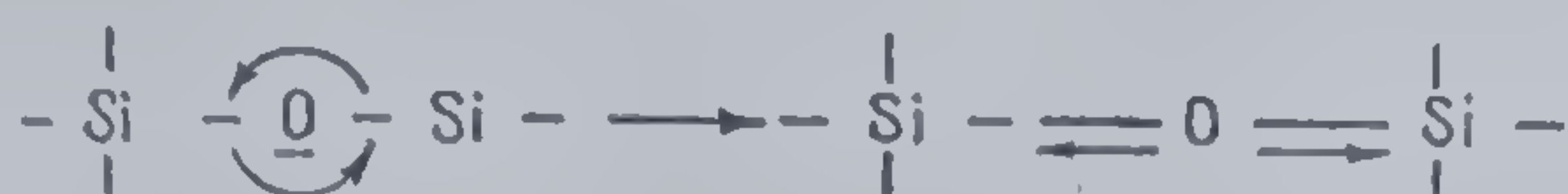


Capacitatea atomului de siliciu, de a forma părți de legătură dublă cu cel de oxigen are la bază aptitudinea sa de a ocupa nivelele 3d necomplete, așa cum rezultă din schema orbitalilor:



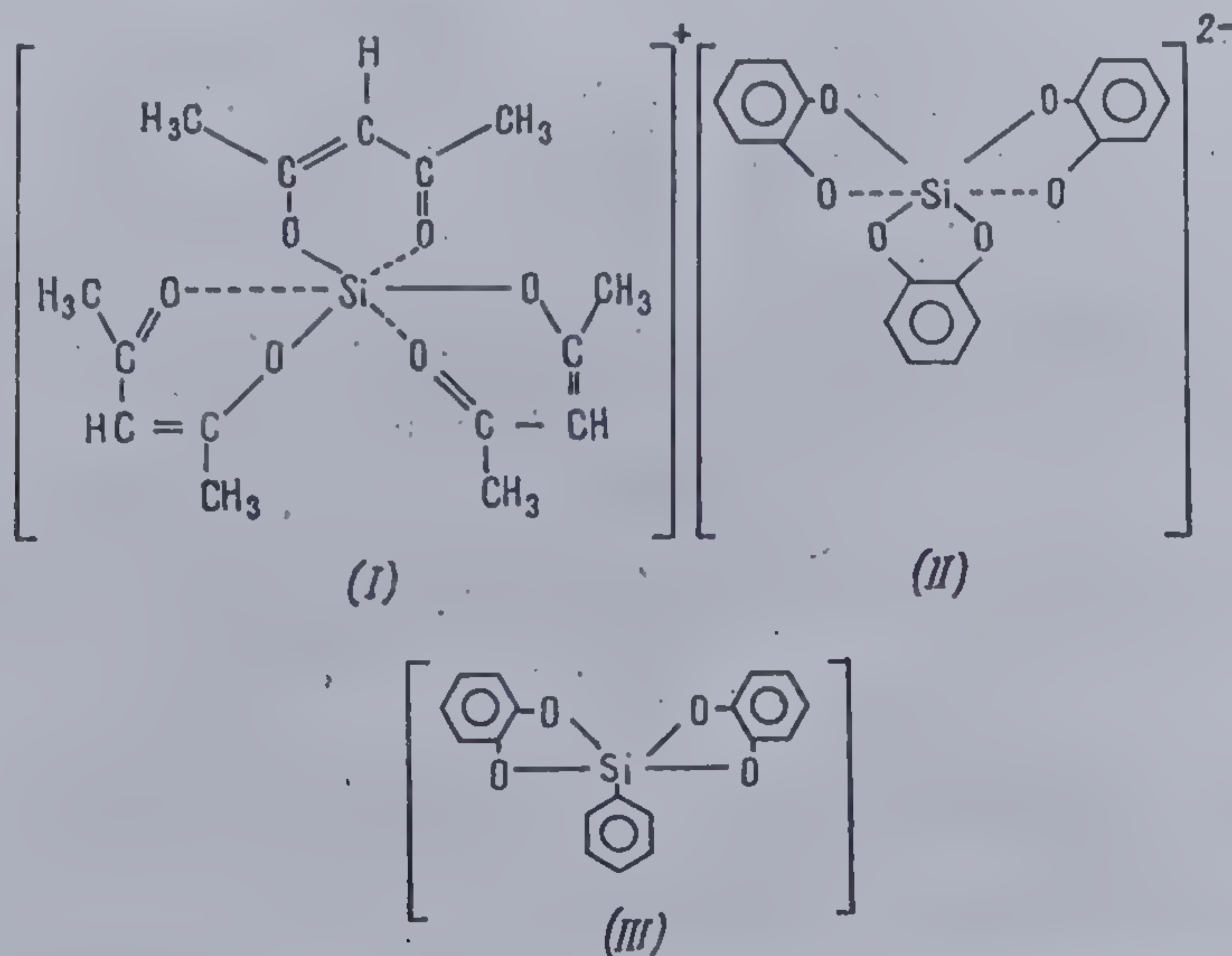


În cazul formării legăturilor cu un partener, care analog siliciului, posedă perechi de electroni neparticipanți, nu acționează deci numai electronii  $3s$  ci și  $3p$  ai Si ca hibrid  $sp^3$ , față de electronii de valență  $p$  ai oxigenului, ci pot fi atrase în orbitalii  $3d$  neocupați ai siliciului și perechile de electroni neparticipanți ai oxigenului:



Capacitatea de a ocupa nivelele  $3d$  explică și faptul că siliciul poate deveni penta-, respectiv hexacoordinat, pe baza legăturilor hibride  $sp^3d$  și  $sp^3d^2$ , favorizate mai ales de parteneri puternic electronodonori.

În împrejurări speciale, mai ales în combinații chelatice siliciul poate manifesta față de oxigen numărul de coordinație 6, ca în complexul cationic cu acetil-acetona (I) sau în cel anionic cu pirocatehina (II). În complexul cu pirocatehina atunci când are ca grupă substituentă restul fenilic, siliciul se prezintă pentacoordinat (III).

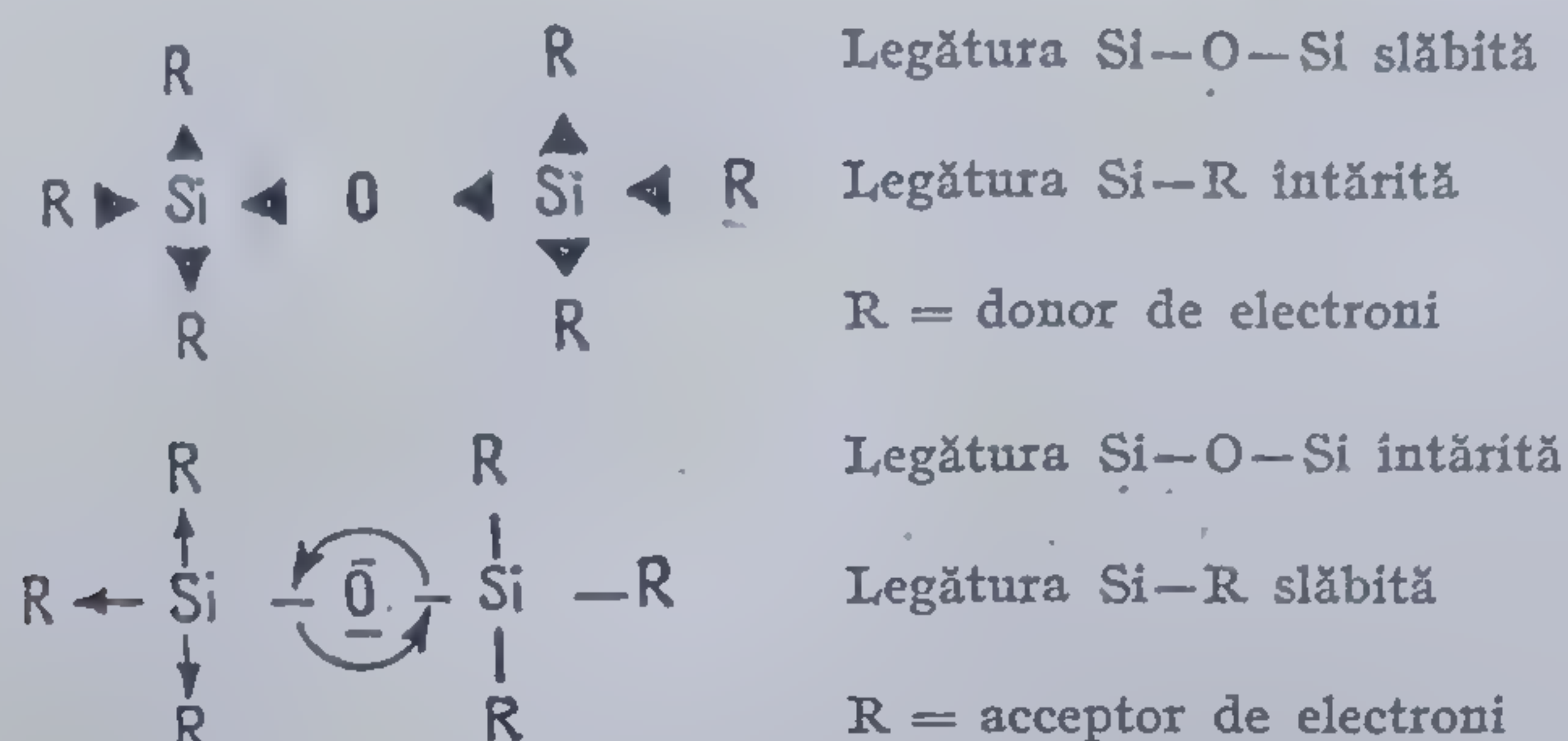


Din cauze sterice, legătura cu peste 6 parteneri pare puțin posibilă. S-a arătat însă că la un atac nucleofil asupra cationului acetil-acetonat de Si cu numărul de coordinație 6, ar fi posibilă apariția unei stări intermediare cu număr de coordinație 7.

Structura de bază a legăturii siloxanice „neperturbate” descrisă mai sus se modifică inductiv de către substituenți. După modul de acțiune al substi-

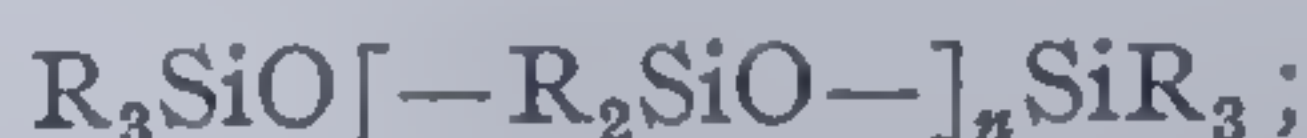


tuienților — ca donori, sau acceptori de electroni se pot reprezenta următoarele cazuri:



Compușii macromoleculari caracterizați prin legături Si—O poartă denumirea de polisiloxani sau siliceni și în funcție de structura lor se grupează în patru categorii principale:

1) *Polisiloxani liniari*, corespunzând structural formulei

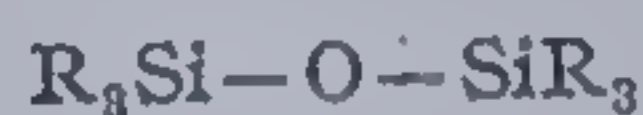


2) *Polisiloxani ramificați*, care se dezvoltă pe un suport tri- sau tetrafuncțional, centrul de ramificare aparținând unui lanț liniar sau unui ciclu. Ramificarea spre deosebire de reticulare nu determină o întindere esențial mai mare a moleculei;

3) *Polimeri ciclici*, constituiți din cicluri siloxanice. Unitatea lor structurală poate fi constituită din molecule monociclice formate din unități siloxanice bifuncționale, caracterizate în genere prin simbolul  $B_n$ , sau policiclice la alcătuirea cărora nu participă numai unități bifuncționale ( $B$ ) ci și trifuncționale ( $T$ ). În cadrul sistemelor policiclice mai apar două grupe speciale — spirociclice, când la formarea policiclului participă unități siloxanice tetrafuncționale ( $Q$ ) sau sferociclice — la alcătuirea cărora iau parte molecule mici, izomere, de formă aproximativ sferică, constituite din mai multe cicluri. Simbolul lor este  $T_n$ ;

4) *Polimeri reticulați*, caracterizați prin aceea că macromoleculele liniare sau ciclice se reunesc prin unități  $T$  sau  $Q$  în structuri reticulate bi- sau tri-dimensionale. Aceste structuri îndeplinesc un rol însemnat în domeniul materialelor siliconice tehnice.

**4.2.1.1.1. Poli(organosiloxani) liniari.** Moleculele organosiloxanice liniare sînt de dimensiuni foarte diferite. Lanțul cel mai scurt constă din legarea a doi atomi de siliciu prin intermediul unei punți de oxigen, caracteristică pentru hexaorganosiloxani:



Prin introducerea treptată a unităților siloxanice bifuncționale se obțin poli(organosiloxani) inferiori. Creșterea lanțului se poate conduce în continuare pînă la minimum 10 000 unități  $B$ , cu condiția să nu existe centre de ramificare sau reticulare de tip  $T$  sau  $Q$ .











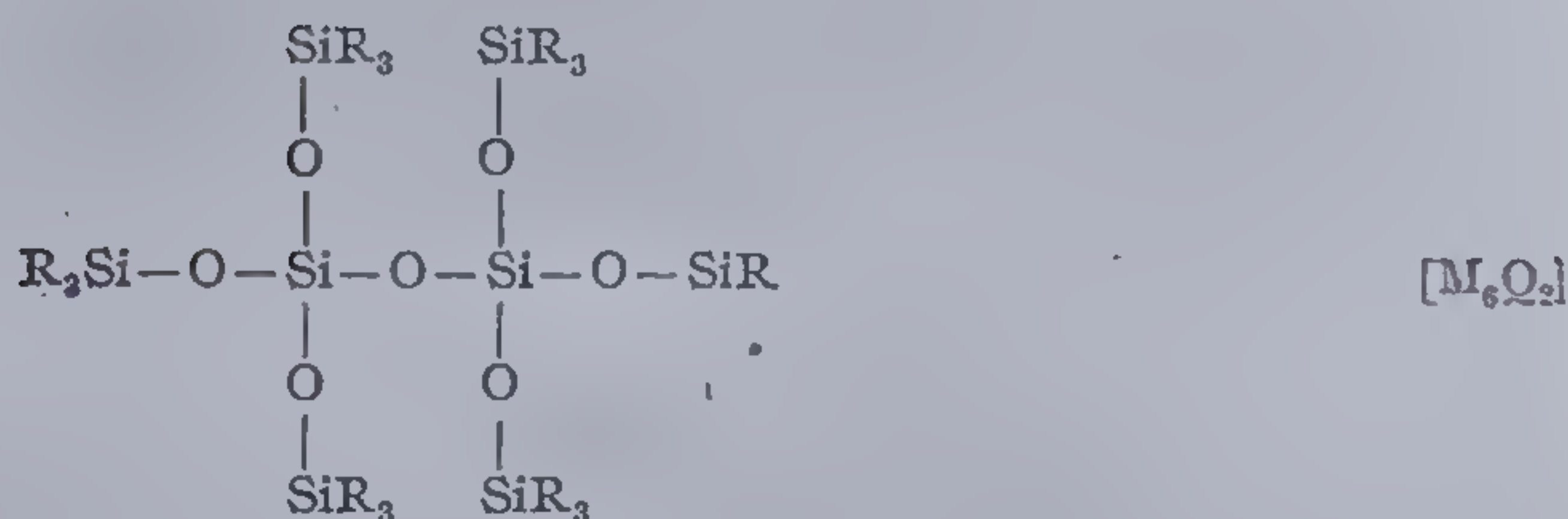
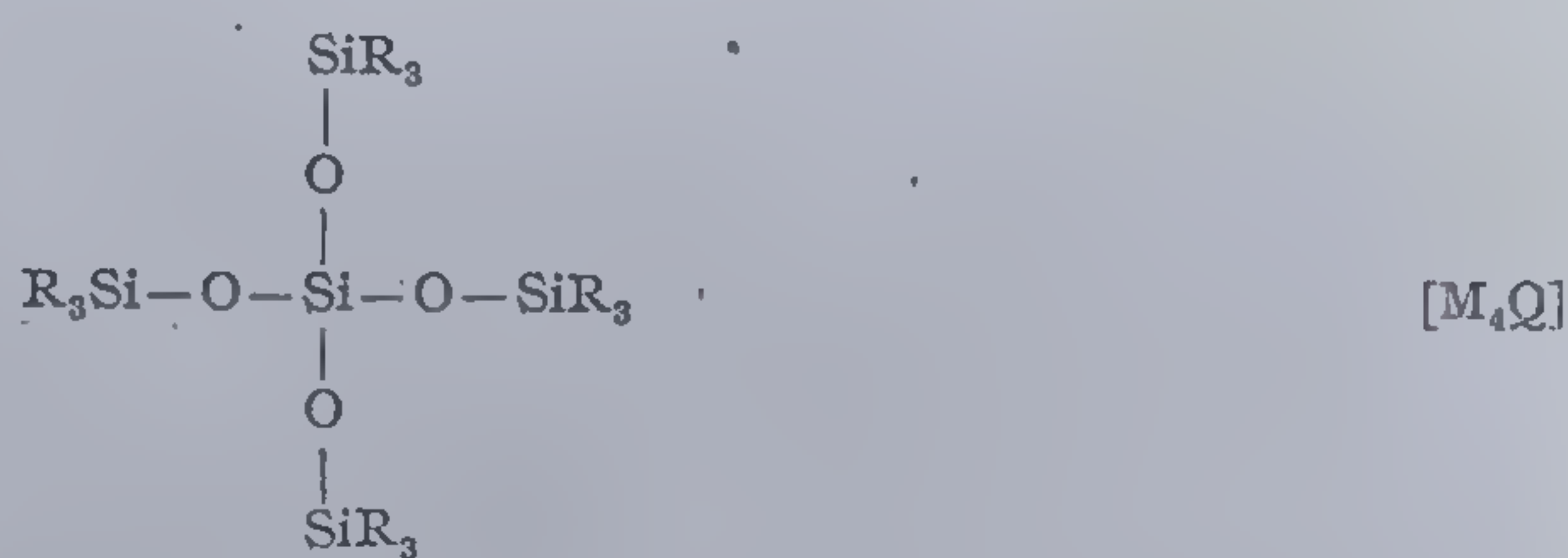
În tabela 28 se pot urmări câteva tipuri mai reprezentative de poli(organo-siloxani) liniari, nefuncționali, siliciu-funcționali sau organofuncționali.

Comportarea fizico-chimică a poli(organosiloxanilor) liniari este în mare măsură determinată de natura substituenților organici prezenți la atomul de siliciu, care pot fi alifatici sau aromatici. Corespunzător importanței lor tehnice au fost cercetați deosebit de amănunțit polimeri metil- și fenil substituiți, cu grupări metilice și fenilice alăturate, cianalchilice, fluoroalchilice.

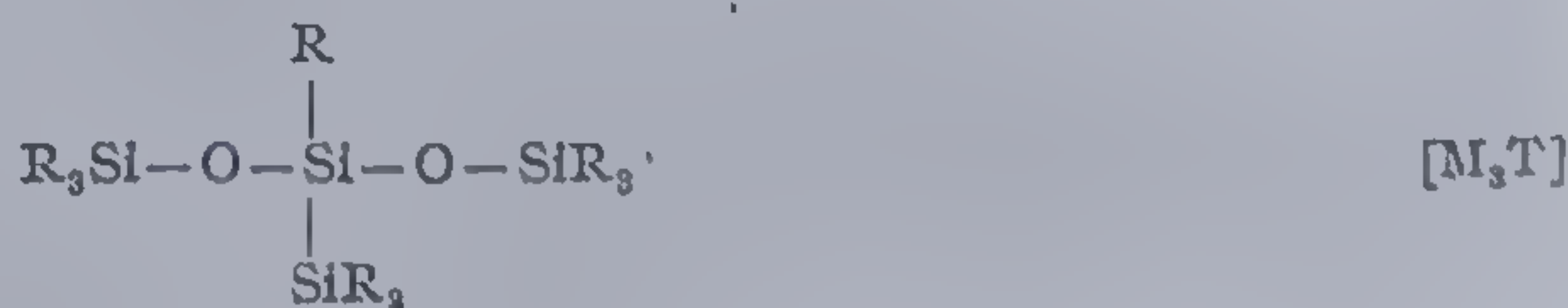
Poli(organosiloxanii) liniari caracterizați prin substituenți alifatici la atomul de siliciu se prezintă ca substanțe lichide la temperatura camerei, cei aromatici substituiți sînt solide, iar cei mixt substituiți prezintă proprietăți intermediare, corespunzătoare numărului și naturii substituenților între cele două tipuri extreme.

**4.2.1.1.2. Poli(organosiloxani) ramificați.** Se cunoaște un număr relativ mic de siloxani organici oligomeri, cu structura definită, la care se pot studia principiile ramificării și urmările sale asupra însușirilor fizico-chimice.

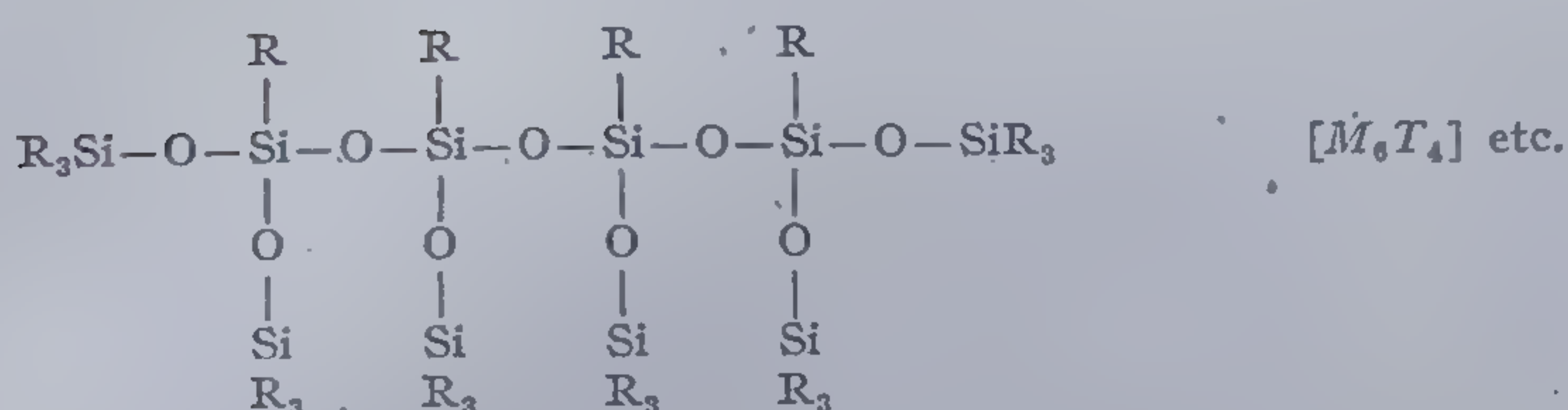
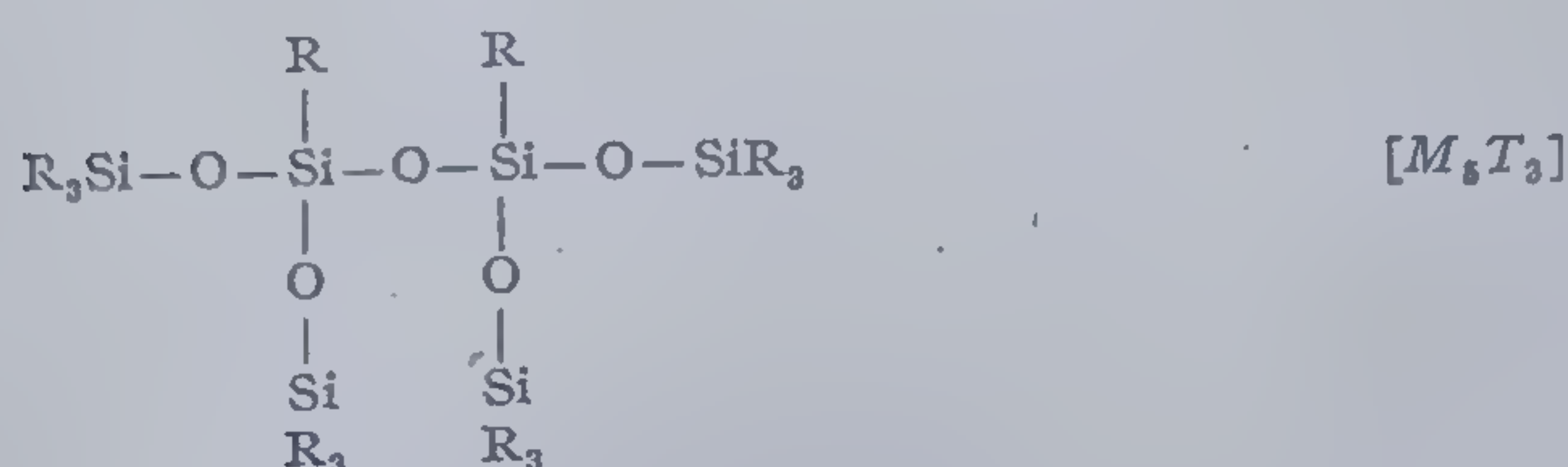
Polimerii ramificați se caracterizează prin lanțuri principale tetra-(Q) sau trifuncționale (T), corespunzînd tipului structural  $M_nQ$  și  $M_nQ_2$ :



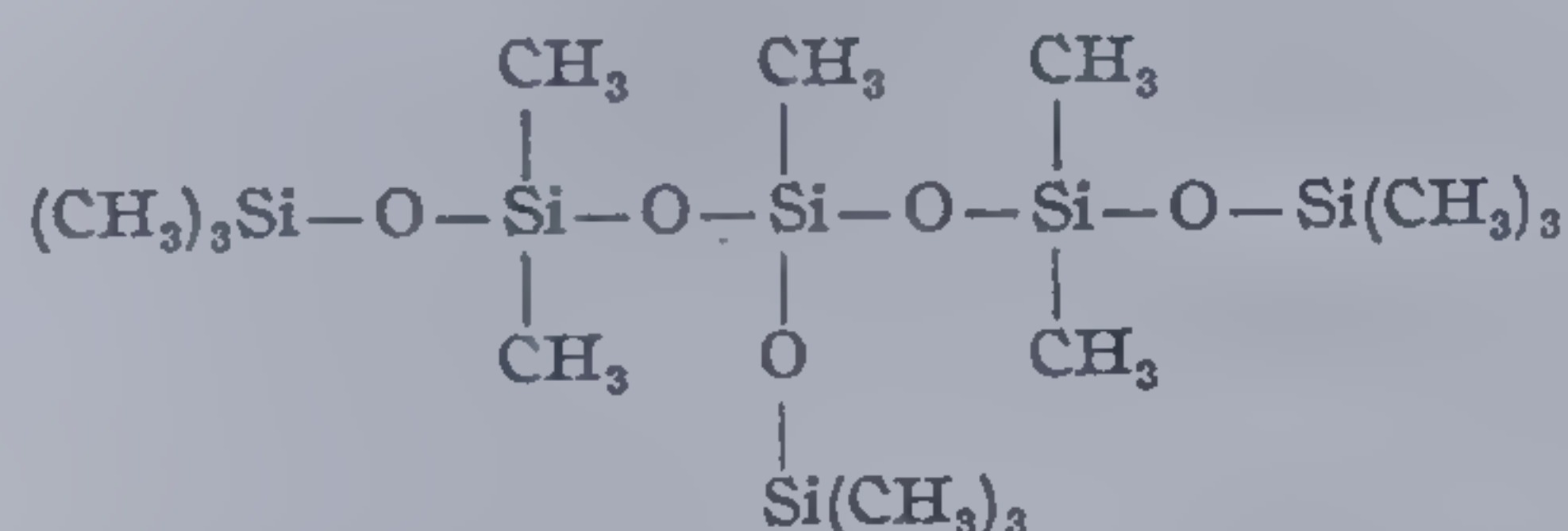
Siloxanii inferiori care conțin unități T și M pot fi reprezentați prin formula generală  $M_{n+2}T_n$ . Ei se apropie de poli(organosiloxanii) liniari, din care pot fi derivați prin înlocuirea unităților B, cu combinații tot bifuncționale de tip [MT].







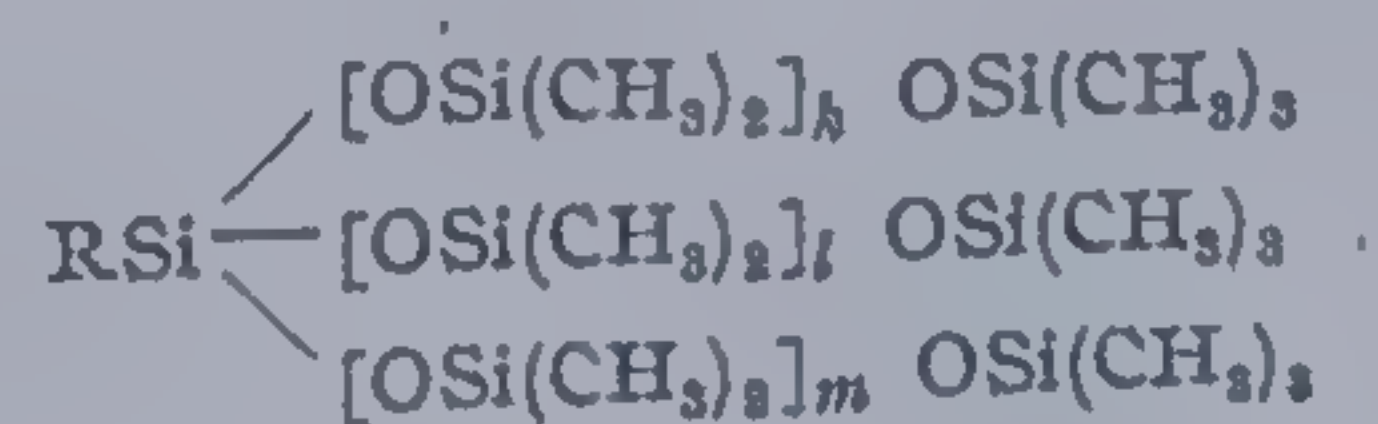
În afară de acești compuși caracterizați prin ramificare maximă, se pot obține și alții ce posedă doar din loc în loc câte o ramificație; ei se exprimă prin formula generală  $MB_m[TM]_nM$  când  $m = 2$  și  $n = 1$  obținem un poli(organosiloxan) de forma:



Pînă în prezent există un material documentar cu totul redus, referitor la poli(organosiloxanii) ramificați inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncționale. Cîteva exemple se pot urmări în tabela 29.

Contribuții recente la dezvoltarea acestui domeniu aduce K. A. A n d r i a n o v care sintetizează noi poli(organosiloxani) caracterizați prin trei și patru centre de ramificare [268].

Astfel, el comunică prepararea poli(dimetilsiloxanilor), avînd structură ramificată și corespunzînd formulei generale:





1. Componenta prescriere

Serie NISLKD

Numar 172327

☐ MF

1 Unitate medicala

CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

☒ AMBULATORIU

Adresa

Iasi, MOARA DE FOC, nr. 1, Jud. IASI

☐ SPITAL

CUI 16950031

ROMANIA

☐ ALTELE

CAS/Contract - conventie

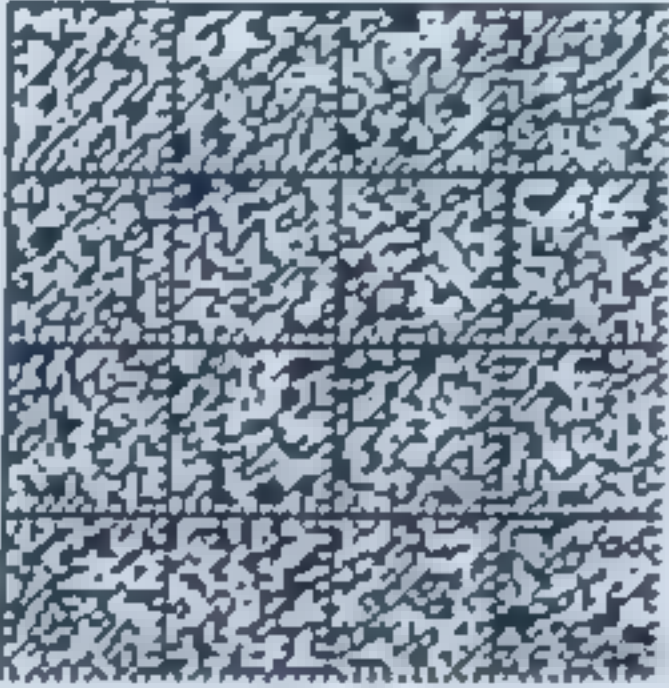
CAS-IS / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara):

0040371000404

Email medic prescriptor:

lauranistor2005@yahoo.com



2. Asigurat

Nume FANTANARU

FO/RC 4034

☐ Salariat

Prenume NECULAI

☐ Co-asigurat

☐ Liber profesionist

CID/CNP

40137464776848537314

☐ Copil (<18 ani)

CE

40137464776848537314

☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)

PASS

01.12.1951

☐ Gravida / Leluza

Data nasterii

01.12.1951

☐ Pensionar

Sexul

☒ M ☐ F

Cetatenia

☒ RO

☐ Veteran

☐ Lista B 90%

☐ Revolutionar

☒ Handicap

☐ PNS

☐ Ajutor social

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

3. PNS

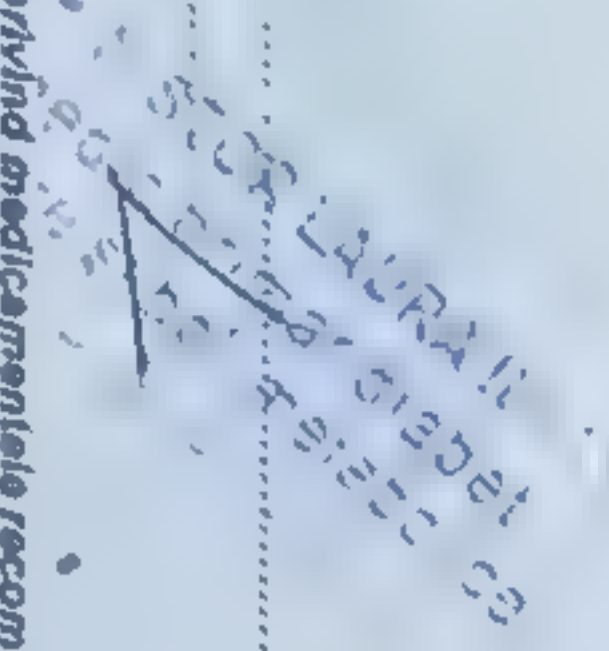
4. Data prescriere 28.12.2023

| Pos | Cod  | Tip | Tip | Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie | D S  | Capitate ( UT )       | Numar zile tratament | % Pret ref. | Lista |
|-----|--|-----|-----|--|------|-----------------------|----------------------|-------------|-------|
| 1   | 485  | C   | C   | VESSEL DUE F 250 ULS/SUL.ODEXIDUM /CAPS. MOL/2 50ULS                                     | 2/zi | 180 ( o sau optiuni ) | 90                   | 100         | B     |
| 2   | 289  | C   | C   | ROSUVASTATINUM /COMPR. FILM./20MG  | 1/zi | 90 ( dozare )         | 90                   | 100         | B     |
| 1   | 5. Justificare medicala prescriere denumire comerciala |     |     |  |      |                       |                      |             |       |
| 1   | PRODUS BIOLOGIC  |     |     |  |      |                       |                      |             |       |

Nume si paraf medic prescriptor  
NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor

Fotoseste-ți drepturile  
Alege sa iti corect informati  
La intrucirea rețetei, solicita medicului precizati privind medicamentele recomandate



Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarului 220D08F3162E90A2B92CT7F41 din data 21.06.2023 emisa de cems(SGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii)

Acest document a fost imprimat folosind aplicatia PharmaNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltata de Cegedim R X

1. Componenta prescriere

Serie NISLKD

Numar 172327

☐ MF

1 Unitate medicala

CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

☒ AMBULATORIU

Adresa

Iasi, MOARA DE FOC, nr. 1, Jud. IASI

☐ SPITAL

CUI 16950031

ROMANIA

☐ ALTELE

CAS/Contract - conventie

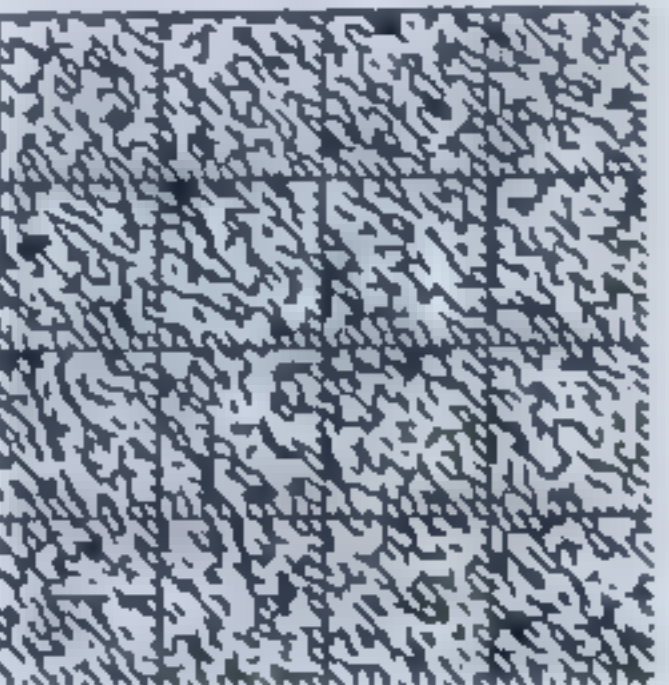
CAS-IS / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara):

0040371000404

Email medic prescriptor:

lauranistor2005@yahoo.com



2. Asigurat

Nume FANTANARU

FO/RC 4034

☐ Salariat

Prenume NECULAI

☐ Co-asigurat

☐ Liber profesionist

CID/CNP

40137464776848537314

☐ Copil (<18 ani)

CE

40137464776848537314

☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)

PASS

01.12.1951

☐ Gravida / Leluza

Data nasterii

01.12.1951

☐ Pensionar

Sexul

☒ M ☐ F

Cetatenia

☒ RO

☐ Veteran

☐ Lista B 80%

☐ Revolutionar

☒ Handicap

☐ PNS

☐ Ajutor social

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

3. PNS

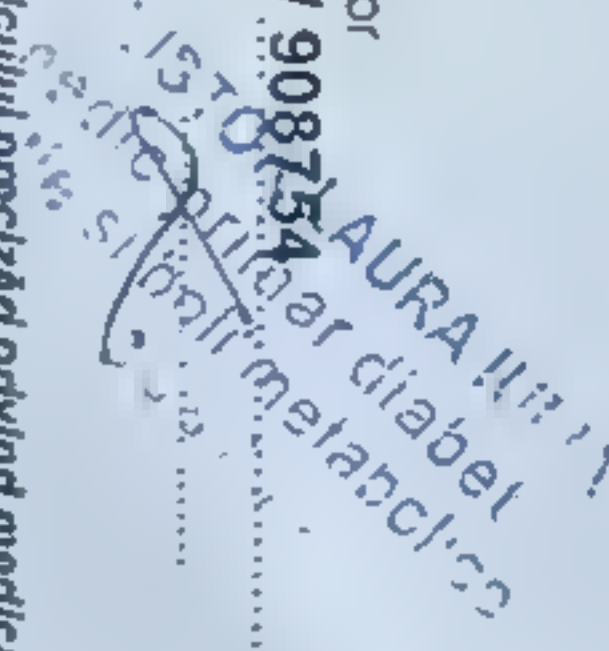
4. Data prescriere 28.12.2023

| Pos | Cod  | Tip | Tip | Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie | D S  | Capitate ( UT )       | Numar zile tratament | % Pret ref. | Lista |
|-----|--|-----|-----|--|------|-----------------------|----------------------|-------------|-------|
| 1   | 485  | C   | C   | VESSEL DUE F 250 ULS/SUL.ODEXIDUM /CAPS. MOL/2 50ULS                                     | 2/zi | 180 ( o sau optiuni ) | 90                   | 100         | B     |
| 2   | 289  | C   | C   | ROSUVASTATINUM /COMPR. FILM./20MG  | 1/zi | 90 ( dozare )         | 90                   | 100         | B     |
| 1   | 5. Justificare medicala prescriere denumire comerciala |     |     |  |      |                       |                      |             |       |
| 1   | PRODUS BIOLOGIC  |     |     |  |      |                       |                      |             |       |

Nume si paraf medic prescriptor  
NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor

Fotoseste-ți drepturile  
Alege sa iti corect informati  
La intrucirea rețetei, solicita medicului precizati privind medicamentele recomandate



Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarului 220D08F3162E90A2B92CT7F01 din data 21.06.2023 emisa de cems(SGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii)

Acest document a fost imprimat folosind aplicatia PharmaNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltata de Cegedim R X



I. Componenta prescriere

Serie NISLDK

Numar 172326

Unitate medicala

CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

☒ MF

☒ AMBULATORIU

Adresa

Iasi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI

CUI 16950031

ROMANIA

CAS/Contract - convenite

CAS-15 / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara):

0040371000404

Email medic prescriptor:

lauranistor2005@yahoo.com

2. Asigurat

Nume FANTANARU

FO/RC 4034

Prenume NECULAI

☐ Salarat

☐ Co-asigurat

☐ Liber profesionist

☐ Copil (<18 ani)

☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)

☐ Gravida / Lehuza

☒ Pensionar

☐ Veteran

☐ Lista B 90%

CID/CNP

4

0

1

3

7

4

6

4

7

6

8

4

8

5

3

7

3

1

4

☐ Revolutionar

☐ Handicap

☐ PNS

☐ Ajutor social

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

CE PASS

4

0

1

3

7

4

6

4

7

6

8

4

8

5

3

7

3

1

4

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

Data nastere 01.12.1951

☒ M

☐ F

Cetatenia

RO

Sexul

☒ M

☐ F

Cetatenia

RO

3. PNS 5

4. Data prescriere 28.12.2023

| Id | Cod diag | Tip diag | Tip presc | Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie                      | D S   | Capitate (UT) | Numar zile tratament | % Prei ref | Lista |
|----|----------|----------|-----------|---|-------|---------------|----------------------|------------|-------|
| 1  | 242      | C        | C         | DAPAGLIFLOZINUM /COMPR FILM/10MG  | I/ZI  | 90 (nouazeci) | 90                   | 100        | C2    |
| 2  | 241      | C        | C         | TRESIBA 100 mg/ml suspn injn de gelulec SOL INJ IN STILOU INJECTOR PREINJECTAT/100 U/ml                       | cf sc | 4 (patru)     | 90                   | 100        | C2    |
| 3  | 242      | C        | C         | MEFORMINUM /COMPR FILM/1000MG   | 2ZI   | 100 (o suta)  | 90                   | 100        | C2    |
| 4  | 241      | C        | C         | Teste de auto-monitorizare a glicemiei pentru bolnavi cu diabet zaharat/FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE | cf rc | 100 (o suta)  | 90                   | 100        | C2    |

5. Justificare medicala prescriere denumire comerciala

2. PRODUS BIOLOGIC

4. FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE

Nume si parala medic prescriptor

NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor

Foloseste-te drepturii

Altege sa fili corect informati

La inlocuirea rețetei, solicită medicului prescriitor privind medicamentele recomandate

Acest document a fost înregistrat cu nr 13225931409202 / 28.12.2023 în Sistemul Informatic pentru Prescripția Electronică al CNAS

Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emisa de certSICN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicatia PharmLife Cabinet Vo 1.457 - 27/12/2023 dezvoltata de Cepidim RX

I. Componenta prescriere

Serie NISLDK

Numar 172326

Unitate medicala

CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

☐ MF

☒ AMBULATORIU

Adresa

Iasi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI

CUI 16950031

ROMANIA

CAS/Contract - convenite

CAS-15 / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara):

0040371000404

Email medic prescriptor:

lauranistor2005@yahoo.com

2. Asigurat

Nume FANTANARU

FO/RC 4034

Prenume NECULAI

☐ Salarat

☐ Co-asigurat

☐ Liber profesionist

☐ Copil (<18 ani)

☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)

☐ Gravida / Lehuza

☒ Pensionar

☐ Veteran

☐ Lista B 90%

CID/CNP

4

0

1

3

7

4

6

4

7

6

8

4

8

5

3

7

3

1

4

☐ Revolutionar

☐ Handicap

☐ PNS

☐ Ajutor social

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

CE PASS

4

0

1

3

7

4

6

4

7

6

8

4

8

5

3

7

3

1

4

☐ Somai

☐ Personal contractual

☐ Card european (CE)

☐ Acorduri internationale

☐ Alte categorii

Data nastere 01.12.1951

☒ M

☐ F

Cetatenia

RO

Sexul

☒ M

☐ F

Cetatenia

RO

3. PNS 5

4. Data prescriere 28.12.2023

| Id | Cod diag | Tip diag | Tip presc | Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie                      | D S   | Capitate (UT) | Numar zile tratament | % Prei ref | Lista |
|----|----------|----------|-----------|---|-------|---------------|----------------------|------------|-------|
| 1  | 242      | C        | C         | DAPAGLIFLOZINUM /COMPR FILM/10MG  | I/ZI  | 90 (nouazeci) | 90                   | 100        | C2    |
| 2  | 241      | C        | C         | TRESIBA 100 mg/ml suspn injn de gelulec SOL INJ IN STILOU INJECTOR PREINJECTAT/100 U/ml                       | cf sc | 4 (patru)     | 90                   | 100        | C2    |
| 3  | 242      | C        | C         | MEFORMINUM /COMPR FILM/1000MG   | 2ZI   | 100 (o suta)  | 90                   | 100        | C2    |
| 4  | 241      | C        | C         | Teste de auto-monitorizare a glicemiei pentru bolnavi cu diabet zaharat/FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE | cf rc | 100 (o suta)  | 90                   | 100        | C2    |

5. Justificare medicala prescriere denumire comerciala

2. PRODUS BIOLOGIC

4. FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE

Nume si parala medic prescriptor

NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor

Foloseste-te drepturii

Altege sa fili corect informati

La inlocuirea rețetei, solicită medicului prescriitor privind medicamentele recomandate

Acest document a fost înregistrat cu nr 13225931409202 / 28.12.2023 în Sistemul Informatic pentru Prescripția Electronică al CNAS

Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emisa de certSICN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicatia PharmLife Cabinet Vo 1.457 - 27/12/2023 dezvoltata de Cepidim RX



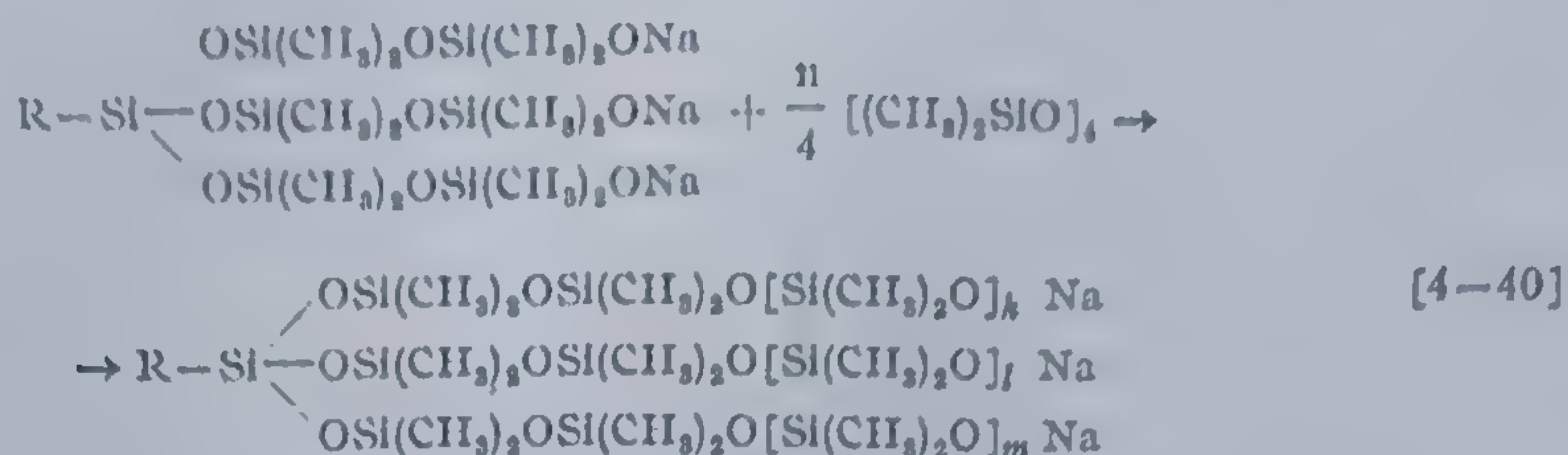
Tipuri de poli(organosiloxani) ramificați

| Poli (organosiloxani) ramificați<br>nefuncționali |                                    | Poli (organosiloxani) ramificați<br>siliciu-funcționali |                                 | Poli (organosiloxani) ramificați<br>organofuncționali |                                  |
|---|------------------------------------|---|---------------------------------|---|----------------------------------|
| Tipul   | Combinația                         | Tipul   | Combinația                      | Tipul   | Combinația                       |
| $M_3T$  | $[(CH_3)_3SiO]_3[CH_3Si]$          | $M_3T$  | $[(CH_3)_3SiO]_3SiH$            | $M_3T$  | $(m-ClC_6H_4Si[O]SiCH_3)_3$      |
| $M_4T_2$  | $[(CH_3)_3SiO]_4[(CH_2Si)_2O]$     | $M_3T$  | $[H(CH_3)_2SiO]_3SiH$           | $M_4T_2$  | $[(m-ClC_6H_4Si[O]OSiCH_3)_2$    |
| $M_4Q$  | $[(CH_3)_3SiO]_4Si$                | $M_3T$  | $[H(CH_3)_2SiO]_3CH_3Si$        | $M_5T_3$  | $[(m-ClC_6H_4Si[O]OSiCH_3)_3$    |
| $M_6Q_2$  | $[(CH_3)_3SiO]_6[Si_2O]$           | $M_4T_2$  | $[(CH_3)_3SiO]_4[(SiH)_2O]$     | $M_3T_5$  | $(2,2'-Br_2C_6H_4Si[O]SiCH_3)_5$ |
| $M_3T$  | $[(CH_3)_3SiO]_3[C_6H_5Si]$        | $M_4T_2$  | $[(CH_3)_2SiO]_4[(SiH)_2O]$     |   |                                  |
| $M_4T_2$  | $[(CH_3)_3SiO]_4[C_6H_5Si]_2O]$    | $M_4T_2$  | $[H(CH_3)_2SiO]_4[(CH_2Si)_2O]$ |   |                                  |
| $M_5T_3$  | $[(CH_2)_3SiO]_5[(C_6H_5Si)_3O_2]$ | $M_5T_3$  | $[(CH_3)_3SiO]_5[(SiH)_3O_2]$   |   |                                  |
| $M_6T_4$  | $[(CH_2)_3SiO]_6[(C_6H_5Si)_4O_3]$ | $M_6T_4$  | $[(CH_3)_3SiO]_6[(SiH)_4O_3]$   |   |                                  |
| $M_7T_5$  | $[(CH_2)_3SiO]_7[(C_6H_5Si)_5O_4]$ | $M_7T_5$  | $[(CH_3)_3SiO]_7[(SiH)_5O_4]$   |   |                                  |
| $M_4Q$  | $[(CH_3)_2C_6H_5SiO]_4Si$          | $M_4Q$  | $[H(CH_3)_2SiO]_4Si$            |   |                                  |
|   |                                    | $M_4Q$  | $[H_2(CH_3)SiO]_4Si$            |   |                                  |
|   |                                    | $M_6Q_2$  | $[H(CH_3)_2SiO]_6[Si_2O]$       |   |                                  |



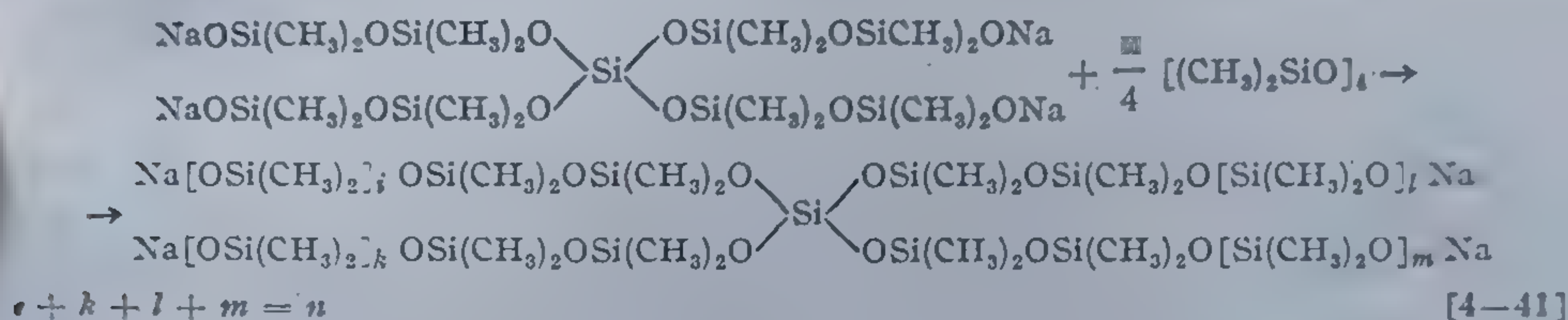
Acest tip de polimeri rezultă prin polymerizarea octametilciclötetrasiloxanului, folosind drept inițiatori săruri de sodiu ramificate ale poli (dimetilsiloxantriolilor), ce se pot exprima prin formula generală:  $\text{RSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{ONa}]_3$ .

Reacția este:

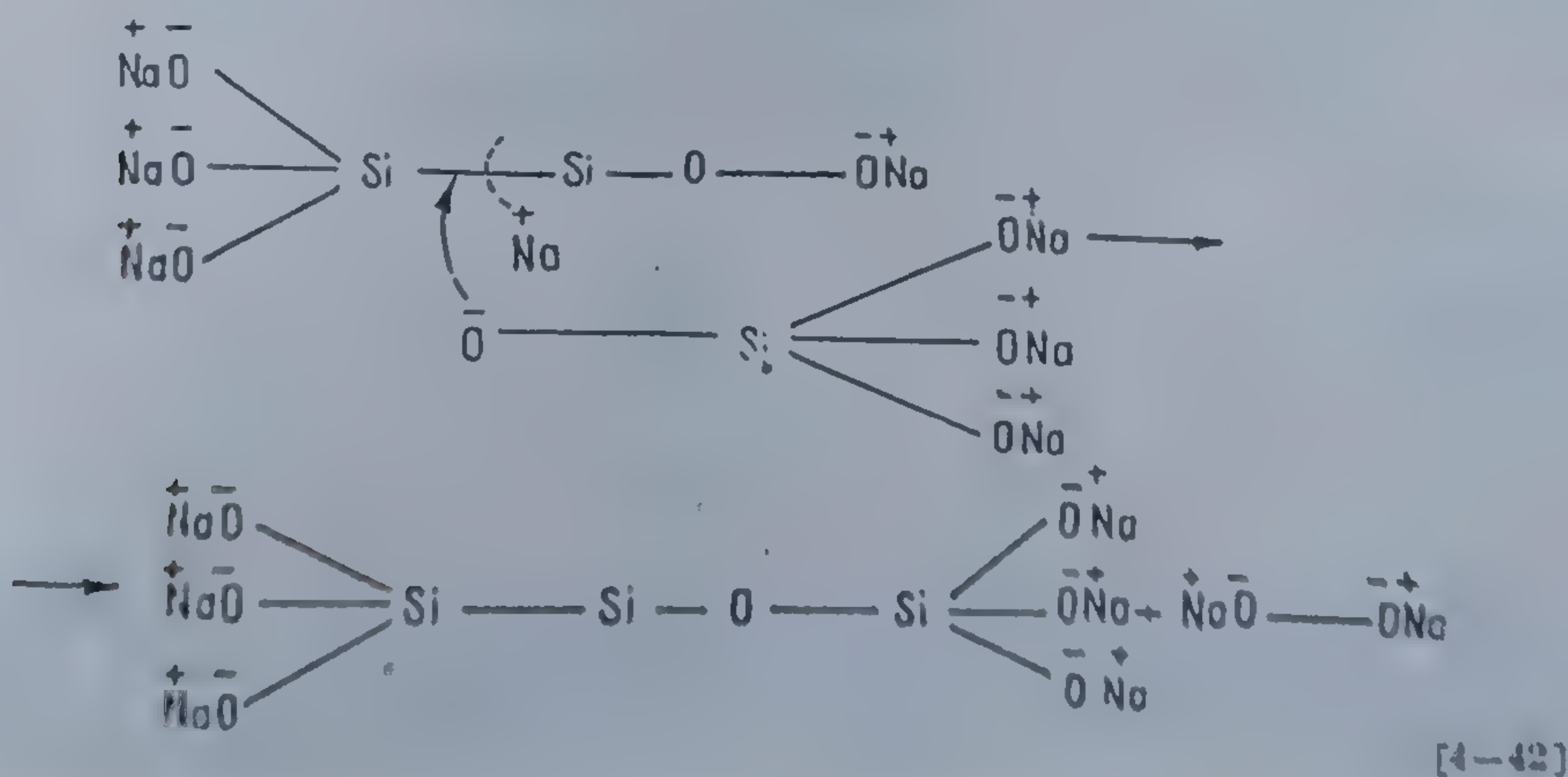


$$k + l + m = n$$

Poli(dimetilsiloxani) cu asemenea structuri chelate, caracterizați prin centre de ramificare tetrafuncționale rezultă prin polymerizarea octametilciclötetrasiloxanului, folosind ca inițiatori săruri tetrasodice cu structură ramificată de tip — tetrakis — (4sodiioxidotetrametildisiloxi)silan:



Deci procesul de polymerizare, inițiat de agenți polifuncționali oferă posibilități multiple de reacție, prin interacțiuni inter- și intramoleculare, al cărui mecanism, poate fi exprimat într-o formă generală prin:

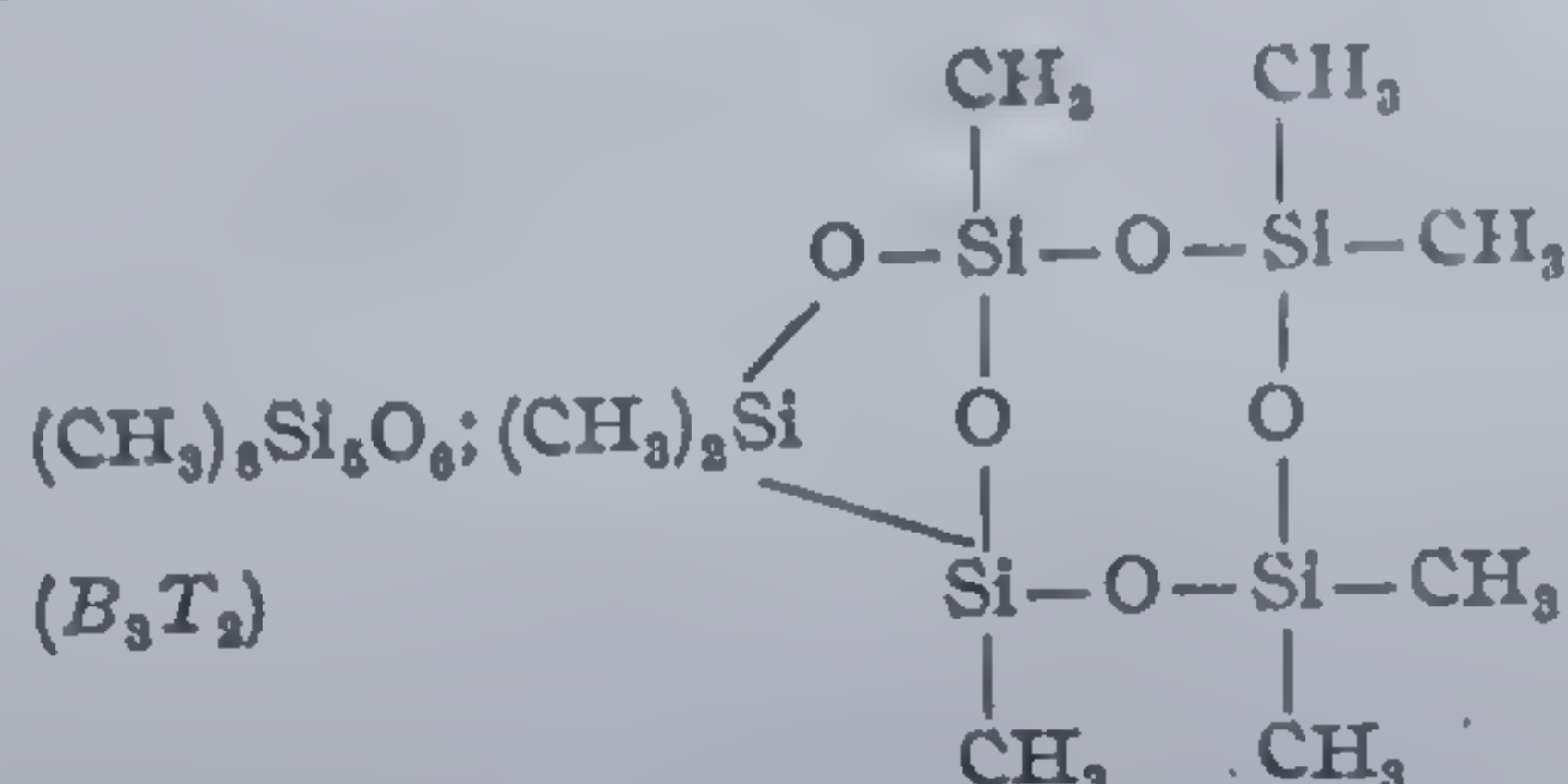




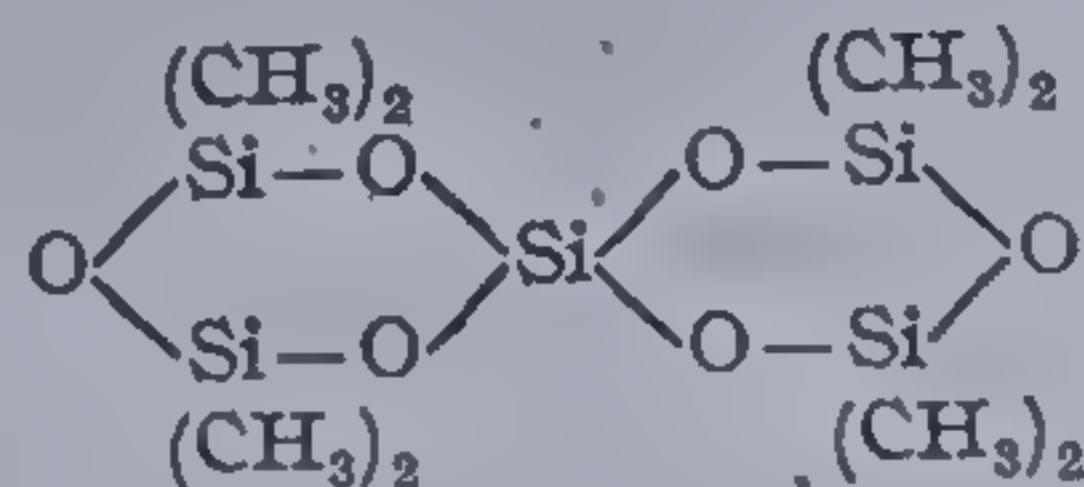
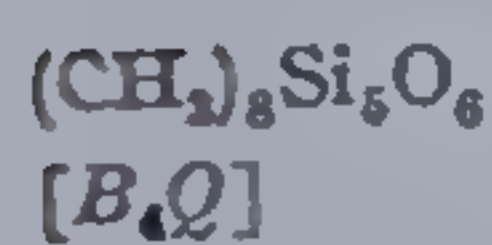
În tabela 29 se prezintă câteva tipuri principale de poliorganosiloxani ramificați.

**4.2.1.1.3. Poli(organosiloxani) ciclici.** Dintre siloxanii monociclici, cu ciclul alcătuit din unități *B* s-au izolat compuși cu 3—9 unități (tabela 30). Cicluri stabile formate din două unități *B* nu se cunosc în chimia organosiloxanilor. Ciclul  $B_3$  este aproximativ plan, iar cele cu peste 3 unități siloxanice sînt ondulate.

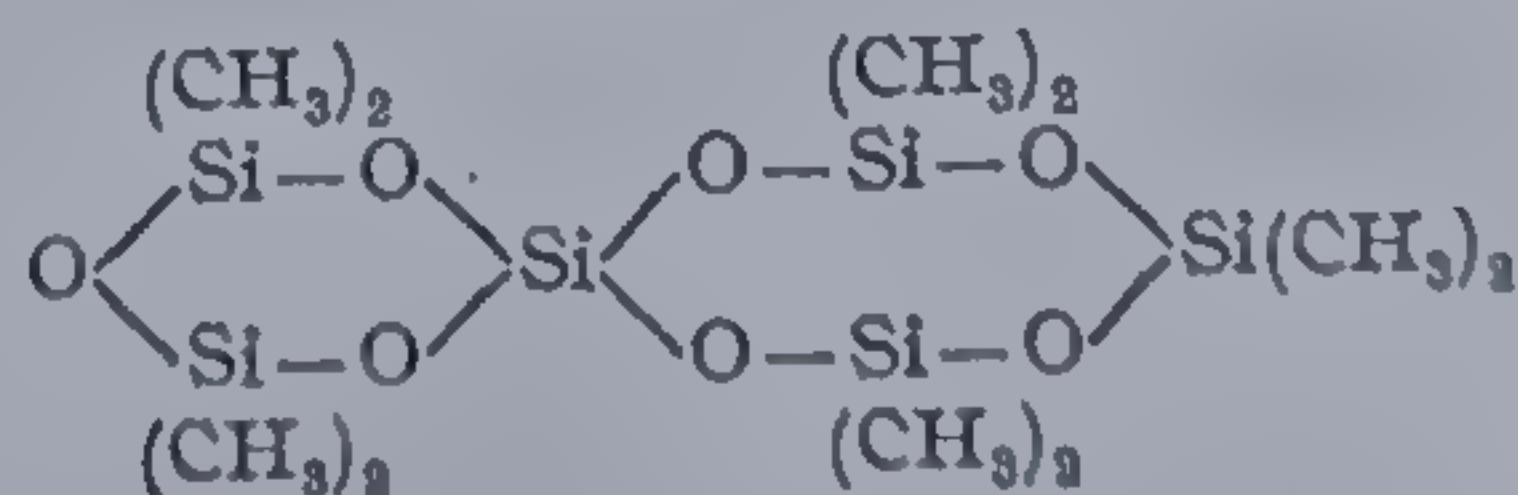
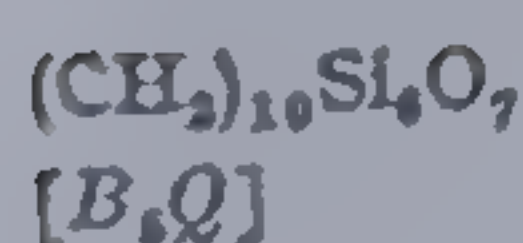
Dintre combinațiile ciclice, singura căreia i se poate atribui o structură certă este *octametil-biciclo-pentasiloxanul* [269]; restul reprezintă structuri izomere insuficient precizate:



Tot din această clasă fac parte *siloxanii spirociclici*, caracterizați prin aceea că ciclurile poliedrice nu se unesc ca la cei policiclici prin intermediul muchiilor ci prin colțuri. La locul de legătură există un atom de siliciu care are vicinal 4 atomi de oxigen cu așezare coordinativă tetraedrică dintre care doi aparțin unui ciclu siloxanic. Datorită așezării coordinative tetraedrice a unității de legătură *Q* cele două cicluri unite prin atomul de siliciu sînt așezate cu planurile ciclurilor perpendiculare. Ca exemplu de polimeri spirociclici pot servi structurile:



sau



*Grupa sferociclurilor* este încă puțin reprezentată. Se cunosc doar siloxani inferiori alcătuiți din unități *T*, care nu s-au putut izola decît foarte greu și în parte numai cu randamente mici, căci în general unitățile siloxanice trifuncționale au tendința pronunțată de a forma compuși tridimensionali.







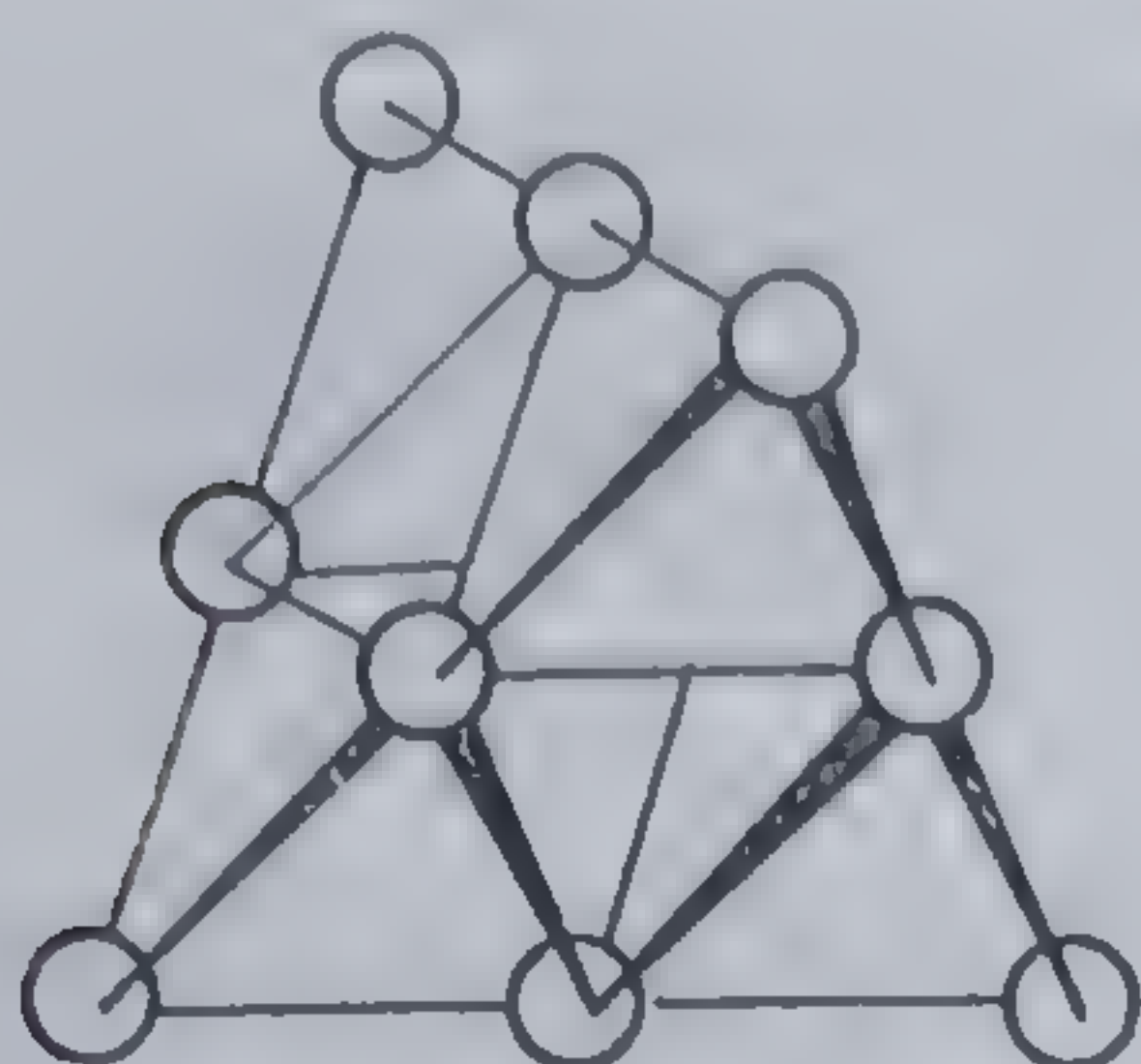


Fig. 33 Legătura a patru tetraedri ca model pentru structura moleculei sferolitice  $[\text{RSiO}_{3/2}]_4$ . Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, cei de oxigen în colțurile de legătură, iar R în colțurile libere [265]



Fig. 34 Legătura a 12 tetraedre ca model pentru structura moleculei sferolitice  $[\text{RSiO}_{3/2}]_{12}$ . Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, atomii de oxigen în colțurile de legătură, iar grupele R în colțurile libere [265]

Oligomerul cel mai mic cu 4 unități siloxanice trifuncționale  $T_4$ , se compune din 4 unități  $\text{RSiO}_{3/2}$  constituite tetraedric, reunite prin atomi de oxigen. Molecula are structură similară urotropinei și poate fi imaginată ca 4 cicluri condensate, fiecare cu câte 3 tetraedri (fig. 33). S-a constatat că această moleculă se formează numai atunci când substituienții R care ocupă colțurile libere sînt relativ voluminoși (grupe *i*-propilice sau terțiar butilice). La siloxanii metil-, etil-, *n*-propil, *n*-butil-, -fenil și ciclohexil substituiți s-au observat numai sferocicluri cu 6, 8 și 12 unități *T*. Structura lor rezultă prin utilizarea de către perechile de cicluri caracterizate prin 3, 4 sau 6 unități siloxanice trifuncționale, a două dintre funcțiunile existente la formarea ciclului, iar cu cea de a treia se reunesc între ele. Rezultă o moleculă mică (Fig. 34) care poate fi imaginată ca fiind alcătuită din două hexacicluri legate între ele și din șase tetracicluri condensate.

Ciclosiloxani inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncționale nu sînt cunoscuți decît în număr foarte mic și doar ca oligomeri monociclici (Tabela 30).

M. V. S o b o l e v s k i [270] a sintetizat o nouă clasă cu polimeri silicoorganici, deosebită principal de toți poli(organosiloxanii) cunoscuți, prin aceea că atomul de siliciu intră simultan atît în constituția unei catene liniare, cît și a unui ciclu din cinci termeni.

O serie de reprezentanți ai acestei clase au fost obținuți prin condensarea hidrolitică a triclorosiloxanilor, urmată de o regroupare, catalizată de acidul sulfuric concentrat.




Structura cîtorva oligomeri de acest tip se dă în tabela 31.

**4.2.1.1.4. Poli(organosiloxani)reticulați.** Noțiunea de reticulare definește în cazul de față procesele de formare a structurilor moleculare, ce depășesc domeniul combinațiilor micromoleculare și care conduc în genere la compuși tridimensionali. În chimia siloxanilor unitățile tri- și tetrafuncționale prezintă tendința de reticulare accentuată.



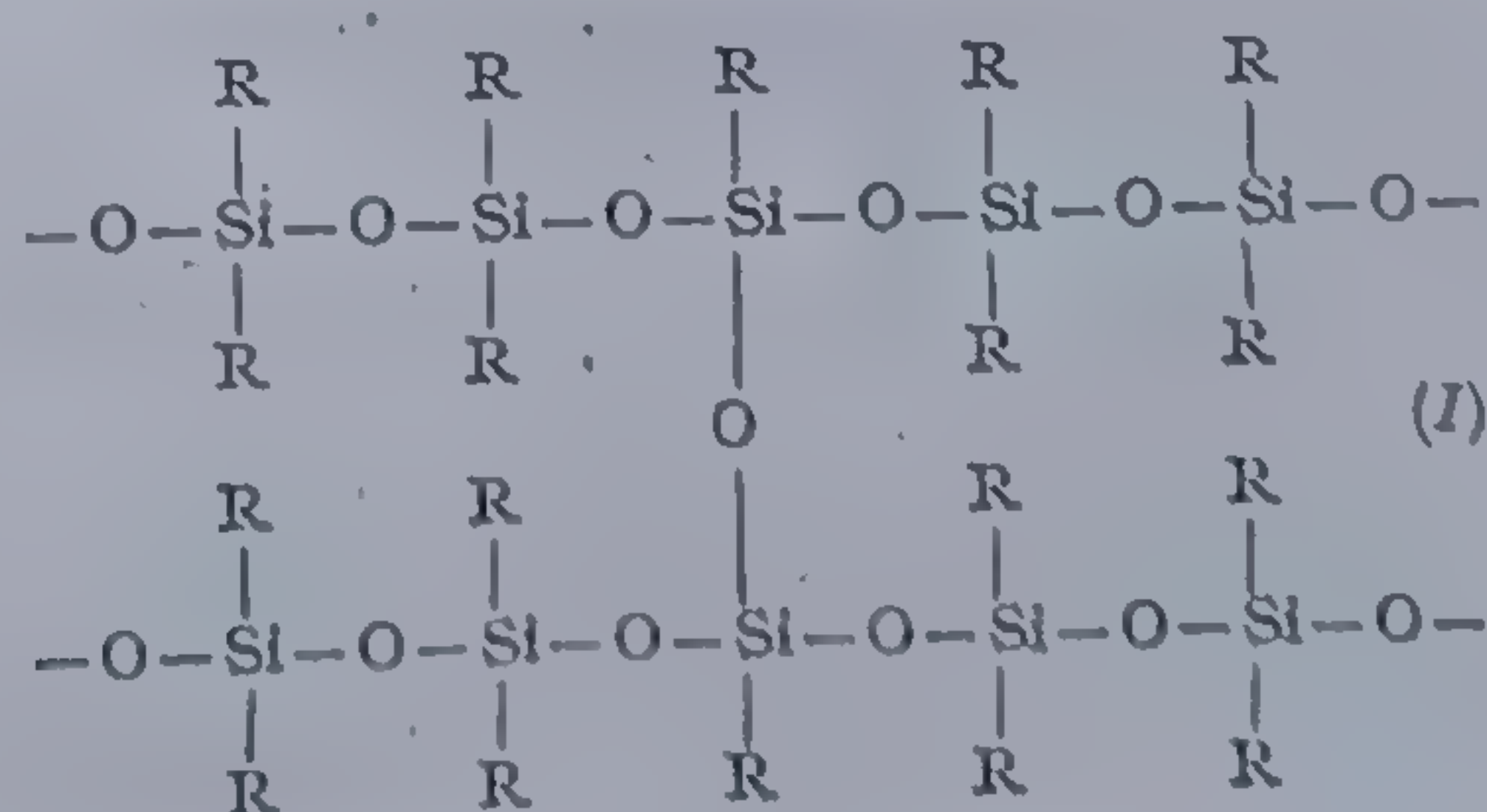
Tabela 31

Tipuri de poli(silaciclopentanossiloxani) [270]

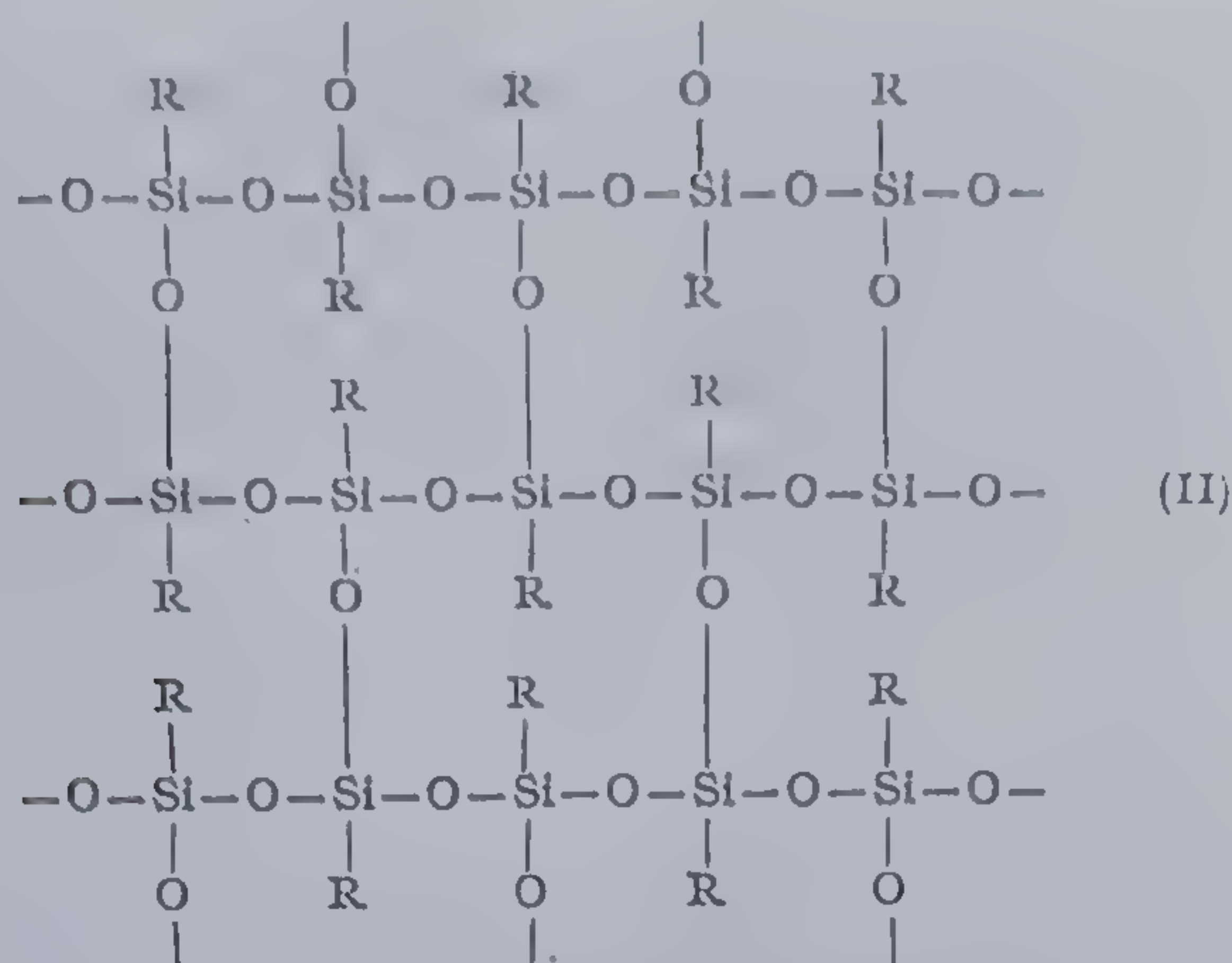
| Combinația  | Masa moleculară | Conținutul în siliciu, % | Energia activării curgerii viscoase kcal/mol |
|---|-----------------|--------------------------|--|
| $(CH_3)_3SiO(Si-O)_8Si(CH_3)_3$<br>  | 1 150           | 29,2                     | 8,82   |
| $(CH_3)_3SiO(Si-O)_9Si(CH_3)_3$<br>   | 1 462           | 28,9                     | —  |
| $(CH_3)_3SiO\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -Si-O- \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_9 \text{---} (Si-O)_{10} \text{---} Si(CH_3)_3$<br> | 2 044           | 34,4                     | 4,5  |
| $(CH_3)_3Si\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -Si- \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_{10} \text{---} (Si-O)_{11} \text{---} Si(CH_3)_3$  | 1 640           | 32,76                    | 5,44   |

Studiul structurii polimerilor tridimensionali este dificil, unele principii de reticulare se pot stabili doar la siloxanii inferiori. Formarea siloxanilor policiclici, spiro- sau sferociclici, din combinații monociclice se poate considera ca un început de reticulare; în siloxanii policiclici se unesc sisteme ciclice prin substituirea parțială a unităților bifuncționale cu cele trifuncționale; spirociclurile iau naștere prin introducerea unei unități Q, iar sferociclurile rezultă din monocicluri prin înlocuirea completă a unităților B cu unități T.

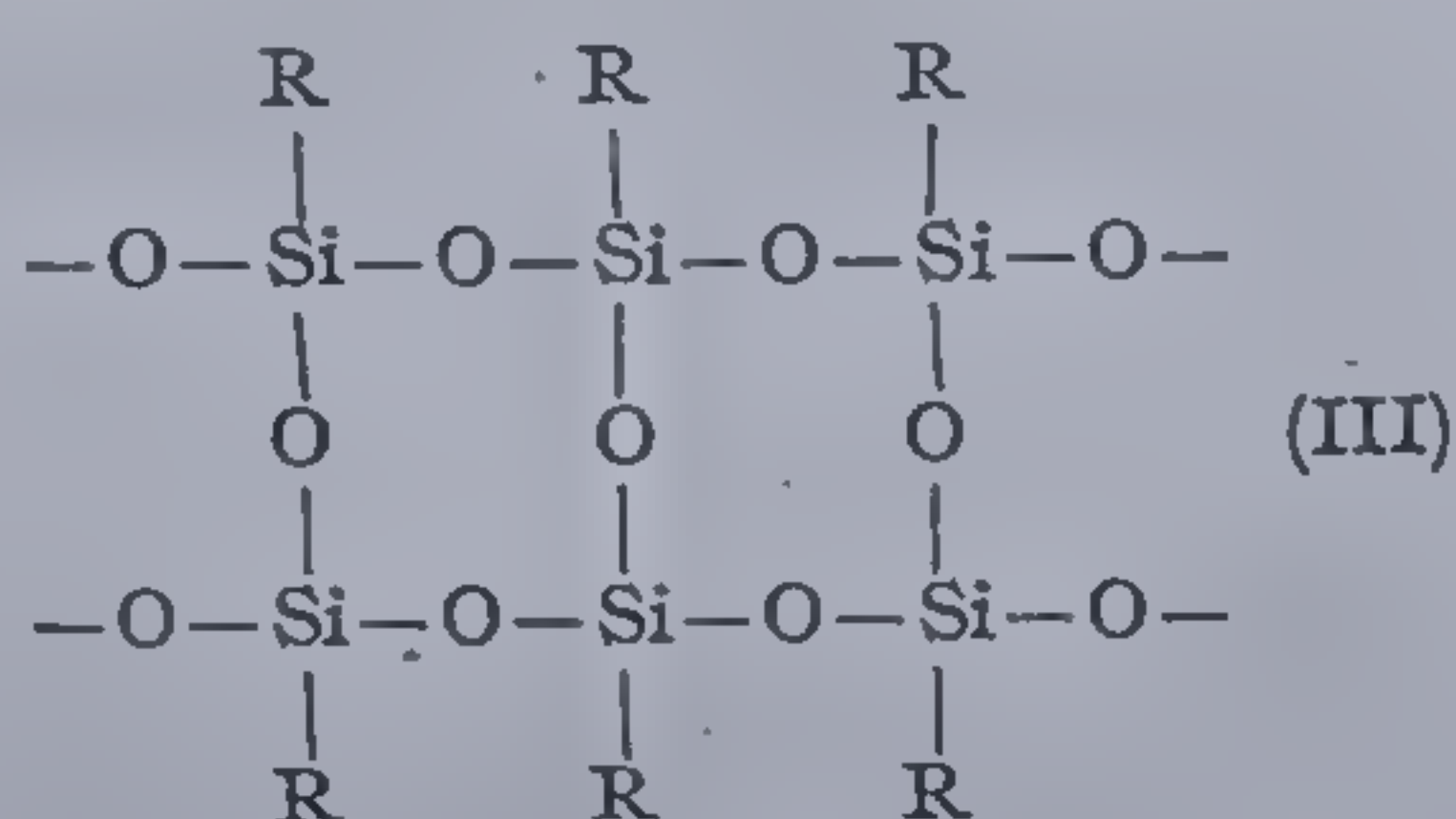
Plecînd de la polimeri siloxanici liniari, se pot forma prin substituția treptată a unităților B cu T, toate treptele de reticulare, de la cele slab reticulate, constituite din lanțuri legate transversal prin punți siloxanice (I) pînă la sisteme superior reticulate (II, III, IV).



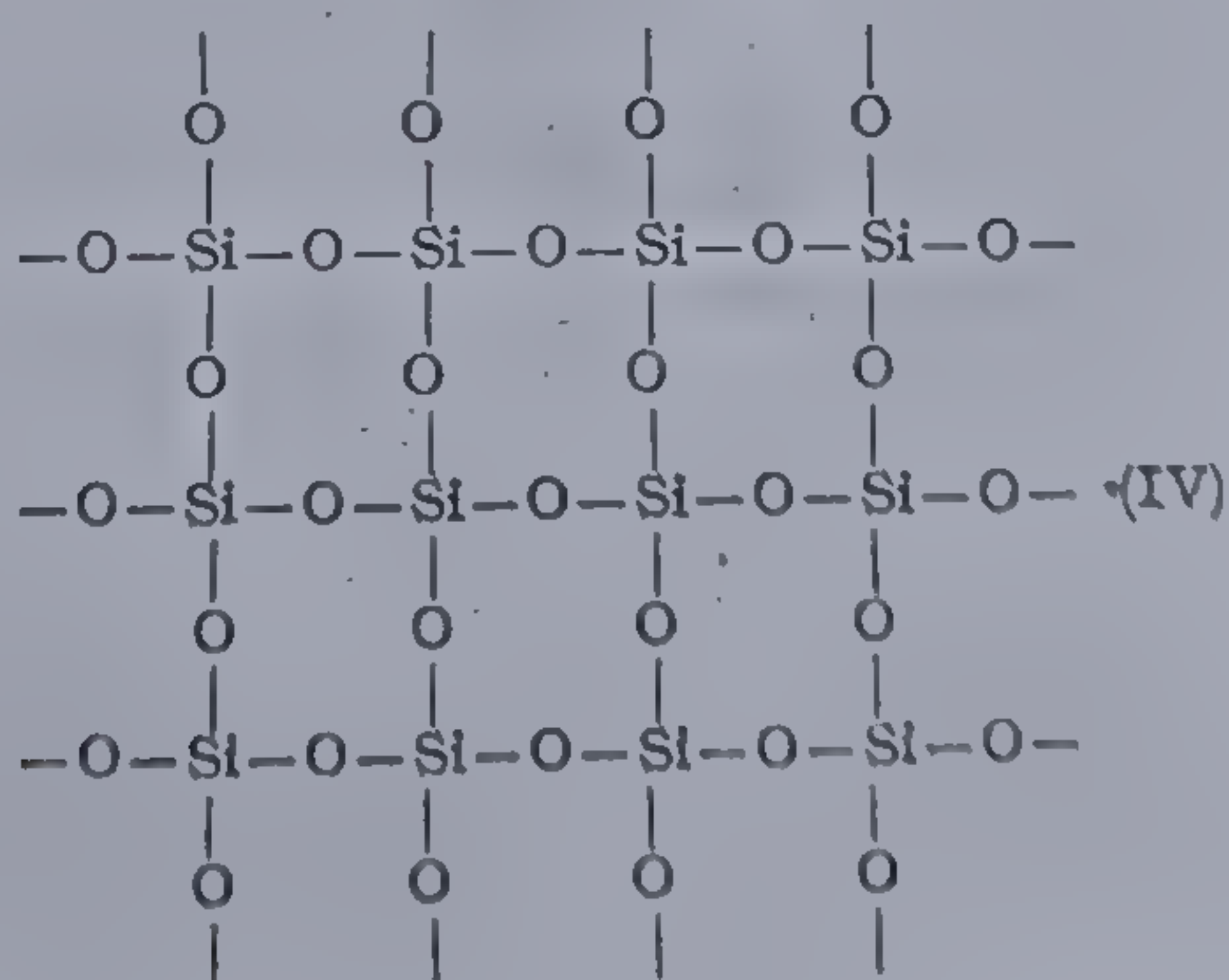




Prin interacțiunea exclusivă a unităților trifuncționale rezultă o combinație infinită, în formă de scară. O asemenea structură poate fi atribuită *poli(fenilsescvioxanului)* ( $R = C_6H_5$ ) [271] (III).



Structurile (II) și (III), datorită gradului înalt de reticulare pot fi privite ca sisteme de cicluri condensate între ele. Continuând reticularea, pe principiul înlocuirii unităților tri- cu cele tetrafuncționale, rezultă o nouă serie de polimeri avînd la bază  $SiO_{4/2} = SiO_2$ , caracterizată deci prin legarea completă a valențelor siliciului cu oxigen (IV):



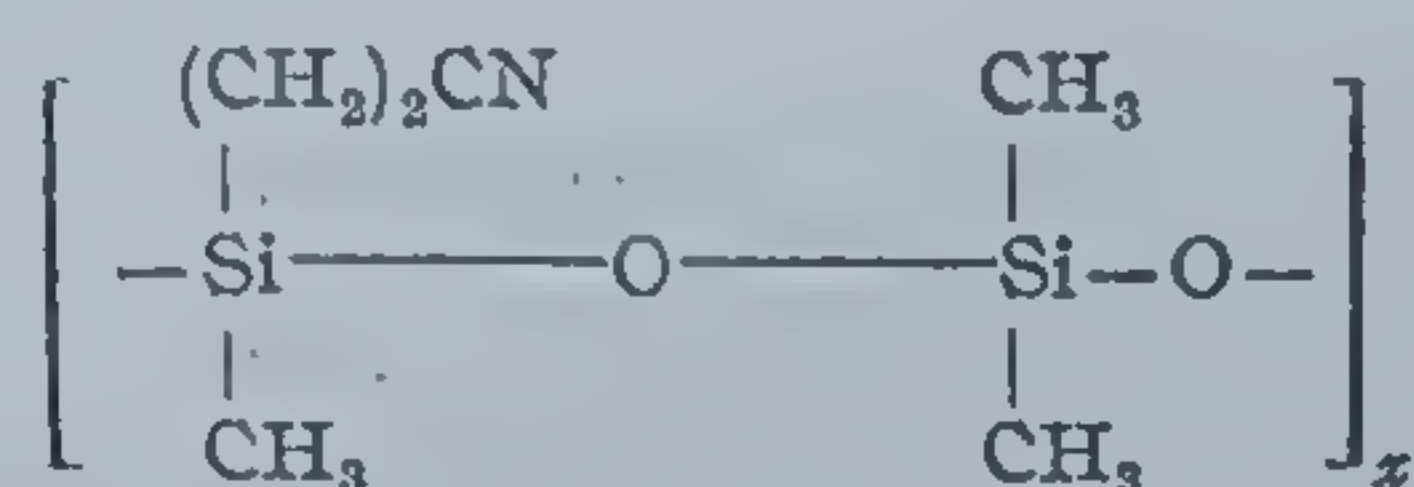


Se observă că gradul de reticulare determină și starea de agregare a polimerului. Printr-o slabă reticulare a lanțurilor crește mai întâi viscozitatea poli(organosiloxanului) lichid, ulterior se ating structurile rășinilor siliconice moi, care reticulate în continuare devin tari și rigide.

Vom reține din multitudinea de polimeri organosilicici sintetizați, câteva tipuri mai noi și reprezentative cu proprietăți interesante pentru aplicații tehnice.

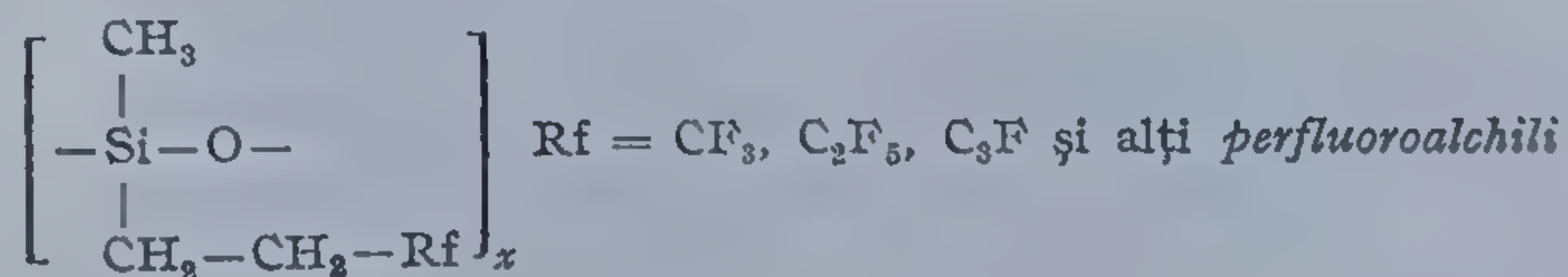
Din categoria poli(organosiloxanilor), caracterizați prin existența grupelor polare fac parte *cianalchilsiloxanii*, *fluoralchilsiloxanii*, *vinil* și *divinilalchilsiloxanii*, care atrag atenția ca elastomeri termostabili și rezistenți la uleiuri.

Cauciucurile nitrilsiloxanice se caracterizează prin existența radicalilor nitril și metil la siliciu, structura lor fiind reprezentată prin formula [272—275]:

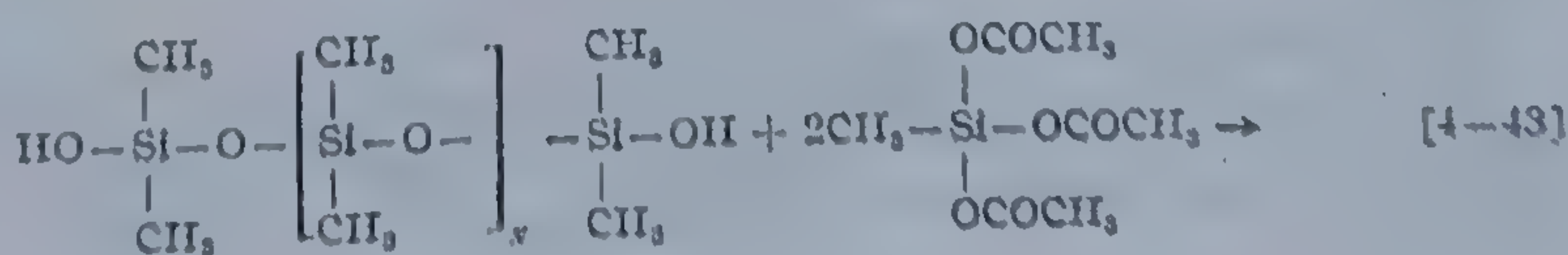


se deosebesc printr-o mare stabilitate la uleiuri și hidrocarburi, chiar la temperatura de fierbere a acestora; se îmbibă de 10 ori mai puțin decât cauciucul obișnuit metilsiliconic și își păstrează rezistența în intervalul de temperatură de la  $-70$ — $+250^\circ\text{C}$ .

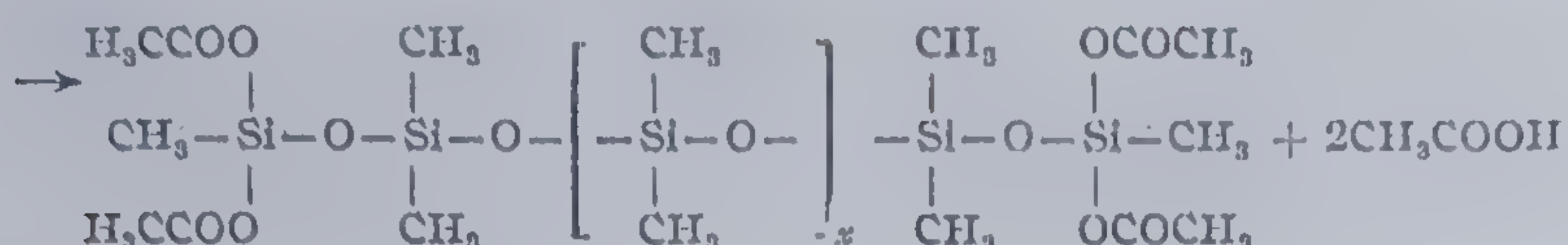
Un alt tip interesant de polimeri organosilicici sînt *fluorosiliconii*, ce conțin, legate la atomul de siliciu două grupe alchilice fluorurate. Rezistența termică a cauciucurilor fluorosilicice este mult mai ridicată decât a combinațiilor alchilsilicice corespunzătoare. Are următoarea structură [276—278]:



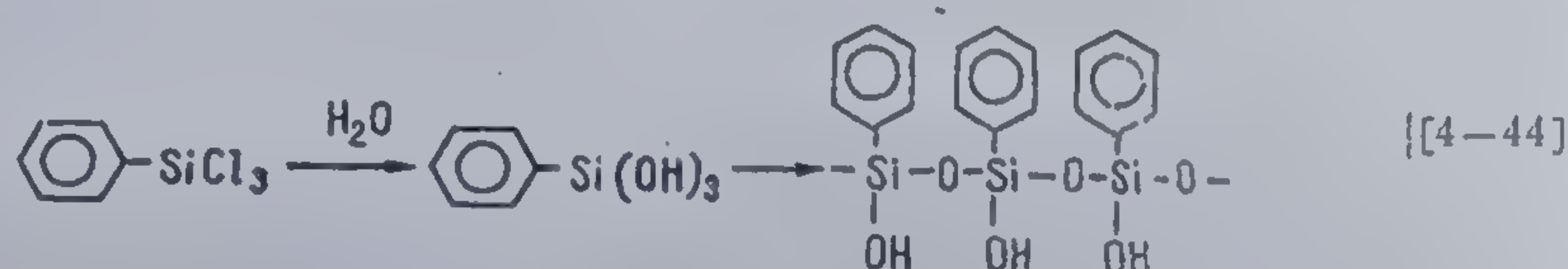
Alături de cauciucurile siliconice, care se vulcanizează în prezența peroxidilor prin încălzire, s-au obținut elastomeri vulcanizabili la temperatura camerei. În scopul efectuării acestei operațiuni elastomerului i se adaugă, în calitate de agent de reticulare metiltriacetoxisilanul, care reacționează cu grupele terminale oxidrilice, în absența umidității formînd produse stabile [279]:



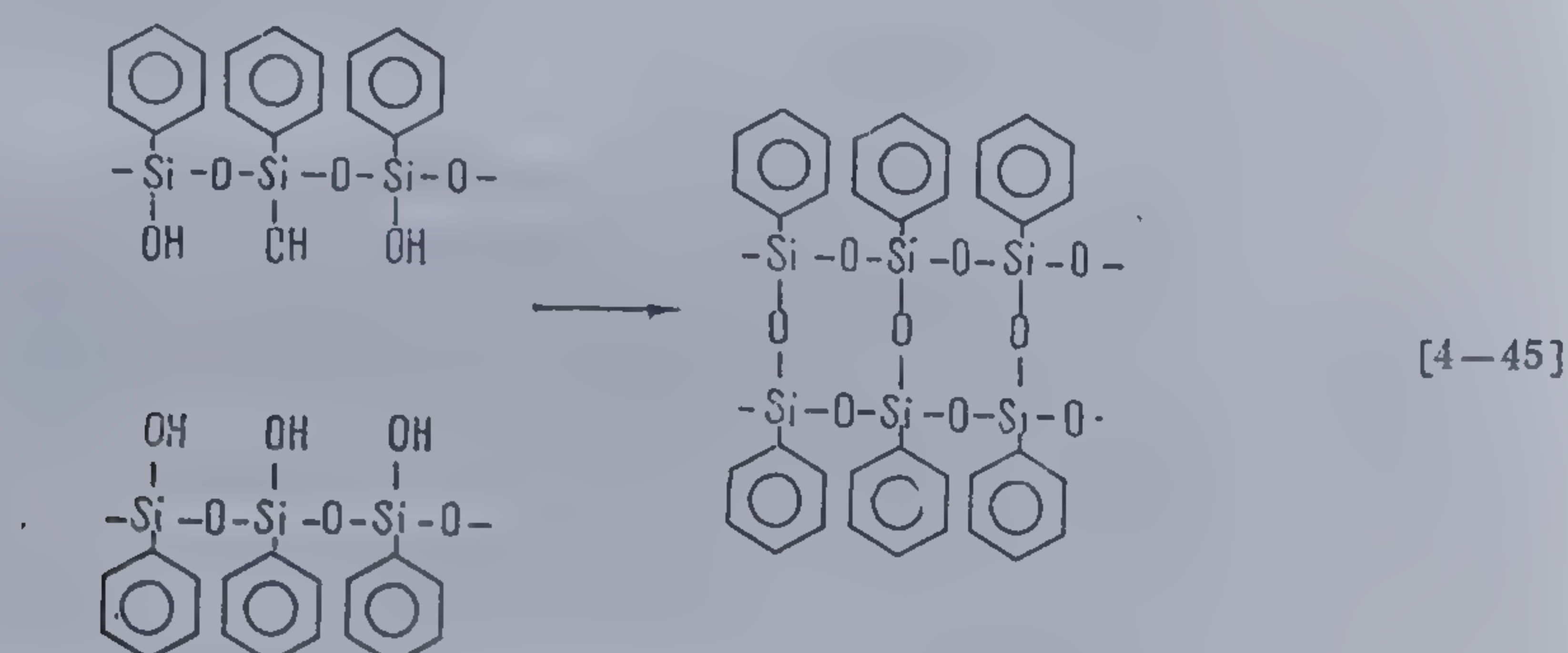




Un polimer deosebit de interesant este *poli(fenilsesquioxanul)*, care se formează prin hidroliza *feniltriclorosilanului*. Se poate obține polimerul cu o valoare a masei moleculare de ordinul milioanei, nu se topește prin încălzire, dar se dizolvă ușor și formează pelicule din soluții. Autorii îi atribuie o structură în formă de scară fundamentată pe un număr mare de verigi octogonale, ce rezultă prin interacțiunea a două macromolecule. Într-un prim stadiu se obțin *lanțuri siloxanice* [280]:



Acestea prezintă *regularitate intramoleculară sindiotactică*. Ulterior fiecare catenă se unește cu alta în poziție *cis*, formând o structură în formă de scară:

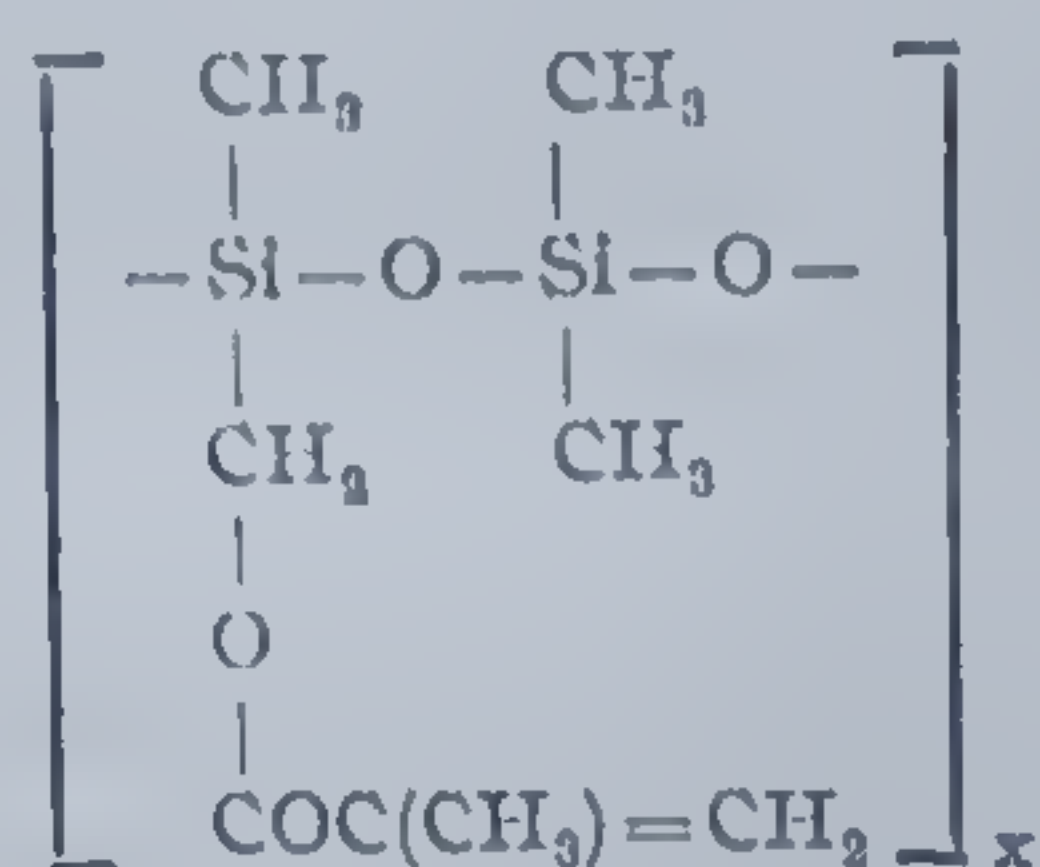


Ultimul stadiu de sinteză al acestui polimer stereoregulat este analog cu cel de obținere a macromoleculelor duble ale acizilor nucleici: din acest motiv el poate fi considerat ca cel mai simplu model de formare al acestor acizi. Reacția se desfășoară fără prezența vreunui catalizator selectiv și conduce la produse caracterizate prin mase moleculare de aproximativ 14 000. Crescând valoarea masei moleculare la 200 000 nu se constată ramificări. Polimerul poate forma pelicule transparente.

În sfârșit se menționează obținerea *polisiloxanilor stratificați*, fie prin înlocuirea grupelor hidroxilice din silicați stratificați, cu radicali organici, sau prin adăugarea acestora la locurile de scindare ale legăturilor Si—O—Si sau Si—O—Al; a treia metodă realizează chiar sinteza silicaților stratificați,



ce conțin radicali organici, cum este cazul *poli(metilmetacrilatmetildimetil-siloxanului)* [281, 282]:



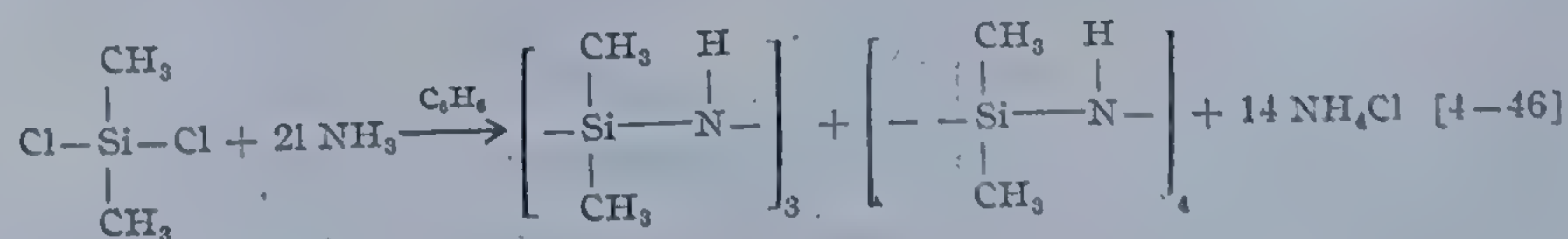
#### 4.2.1.2. Polimeri cu legături Si-N

În ultimul timp atrage atenția în mod deosebit sinteza polimerilor construiți pe schelete moleculare Si-N, denumiți *polisilazani*. Asemenea polimeri ocupă prin structura lor o poziție intermediară între cei organici și azotura de sodiu.

Se cunoaște că  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are o căldură de formare de 179 kcal/mol, o temperatură de topire de 1900°C, de fierbere de 2250°C. Este stabilă la acțiunea apei pînă la temperaturi de 100°. Acizii minerali nu manifestă nici o influență asupra acestei substanțe, care reacționează lent cu acidul sulfuric concentrat sau cu hidroxidul de sodiu în stare topită. Este astfel de așteptat ca scheletul silazanic să confere polimerilor ce-l conțin înaltă termostabilitate. Legătura Si-N prezintă de asemenea interes și pentru că atomul de azot este un bun *electronodonor*. Perechea sa de electroni liberi reacționează cu orbitalii *d* liberi ai siliciului și datorită unei duble legături parțiale de tip  $d\pi-p\pi$  energia de legătură Si-N crește.

Se consideră că micșorarea tendinței de hidroliză a silazanilor ar asigura obținerea polimerilor termostabili, cu o serie de proprietăți prețioase. Stabilitatea lor pare să crească pe măsura creșterii masei moleculare.

Formarea polimerilor liniari din unități Si-N este dificilă din cauza tendinței reactanților de a genera *tri-* și *tetrameri organosilazanici ciclici*. Astfel prin tratarea diclorsilanului cu amoniacul se obțin *oligomeri* după reacția:



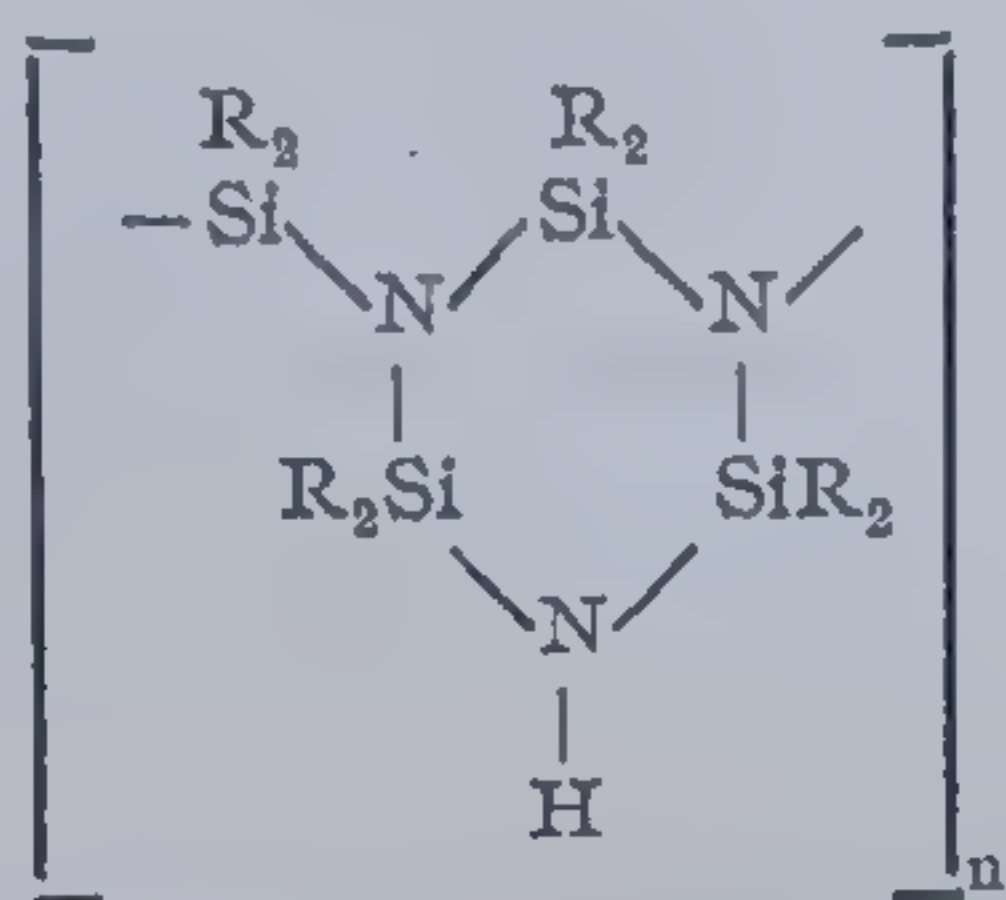
În timp ce siloxanii ciclici reacționează în prezența agenților electrofili și nucleofili în sensul desfacerii ciclului și formării polimerilor:





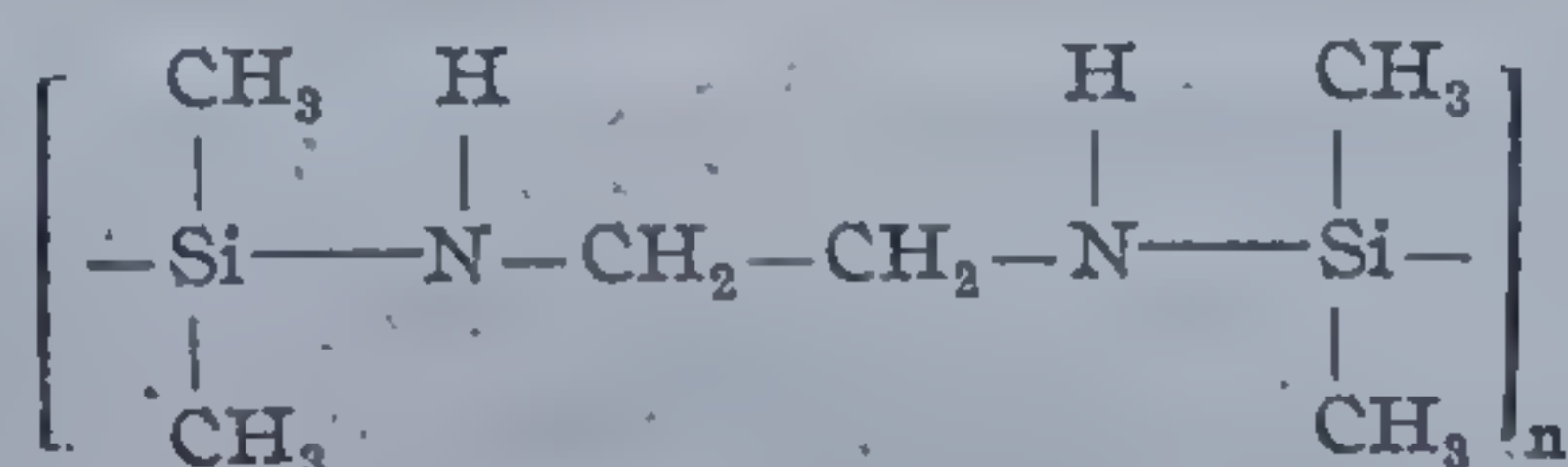
ciclosilazanii în aceleași condiții, reacționează la temperaturi de 150—250 °C în sensul obținerii polimerilor conținând cicluri de-a lungul lanțului macromolecular.

Astfel C. R. Krüger și E. G. Rochow au preparat ceruri incolore, reprezentînd cicluri organosilazanice trimere unite între ele prin grupa dialchil- sau diarilsilan [283]:

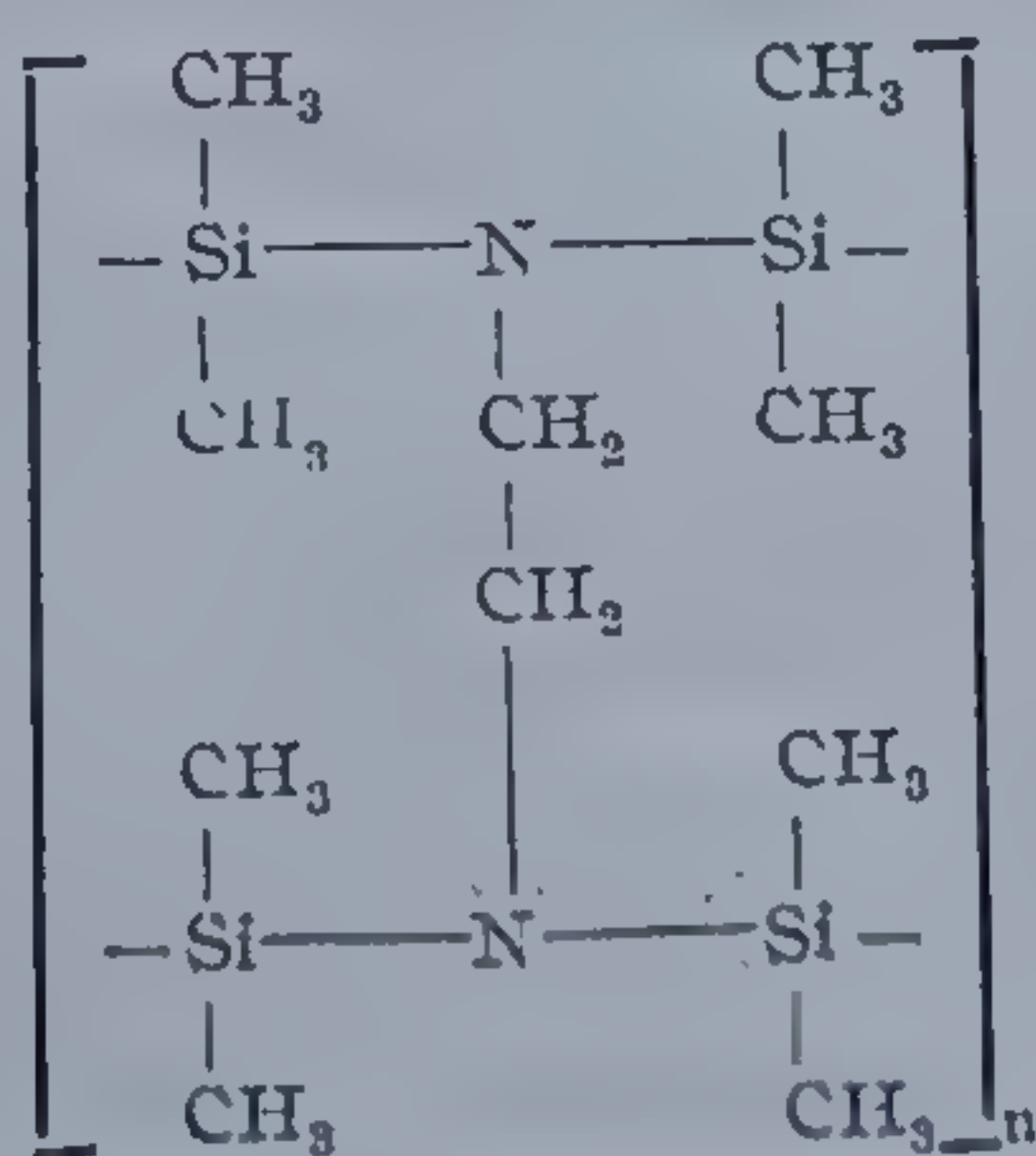


Asemenea compuși sînt solubili în solvenți nepolari și hidrolizabili doar în condiții foarte dure. Acizii minerali concentrați — sulfuric, clorhidric sau fluorhidric — hidrolizează aceste combinații, care rămîn însă neafectate de acțiunea apei, sau a soluțiilor alcaline. Încălziți, în absența oxigenului la temperaturi de 400—500 °C nu suferă transformări.

Introducerea punților diaminice, pare să prevină tendința de ciclizare și să crească stabilitatea legăturii Si—N [13]:

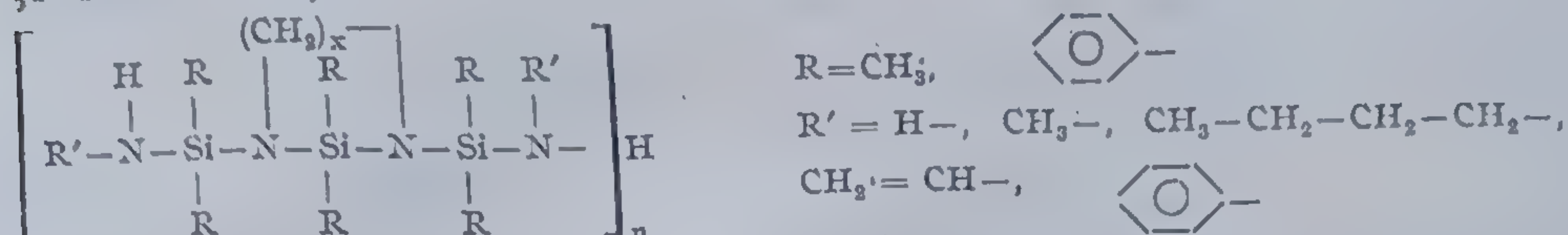


O altă posibilitate, cu efect analog, indicată în literatură, este cea a coordonării diferitelor metale (beriliu, cupru) cu *polimerul organosililaminic*. Beriliul tetraedric coordonat reduce viteza de hidroliză comparativ cu a polimerului necoordinat, iar cuprul, coordonat planar determină o rearanjare intramoleculară, generînd o structură în formă de scară, liberă de metal [284]:

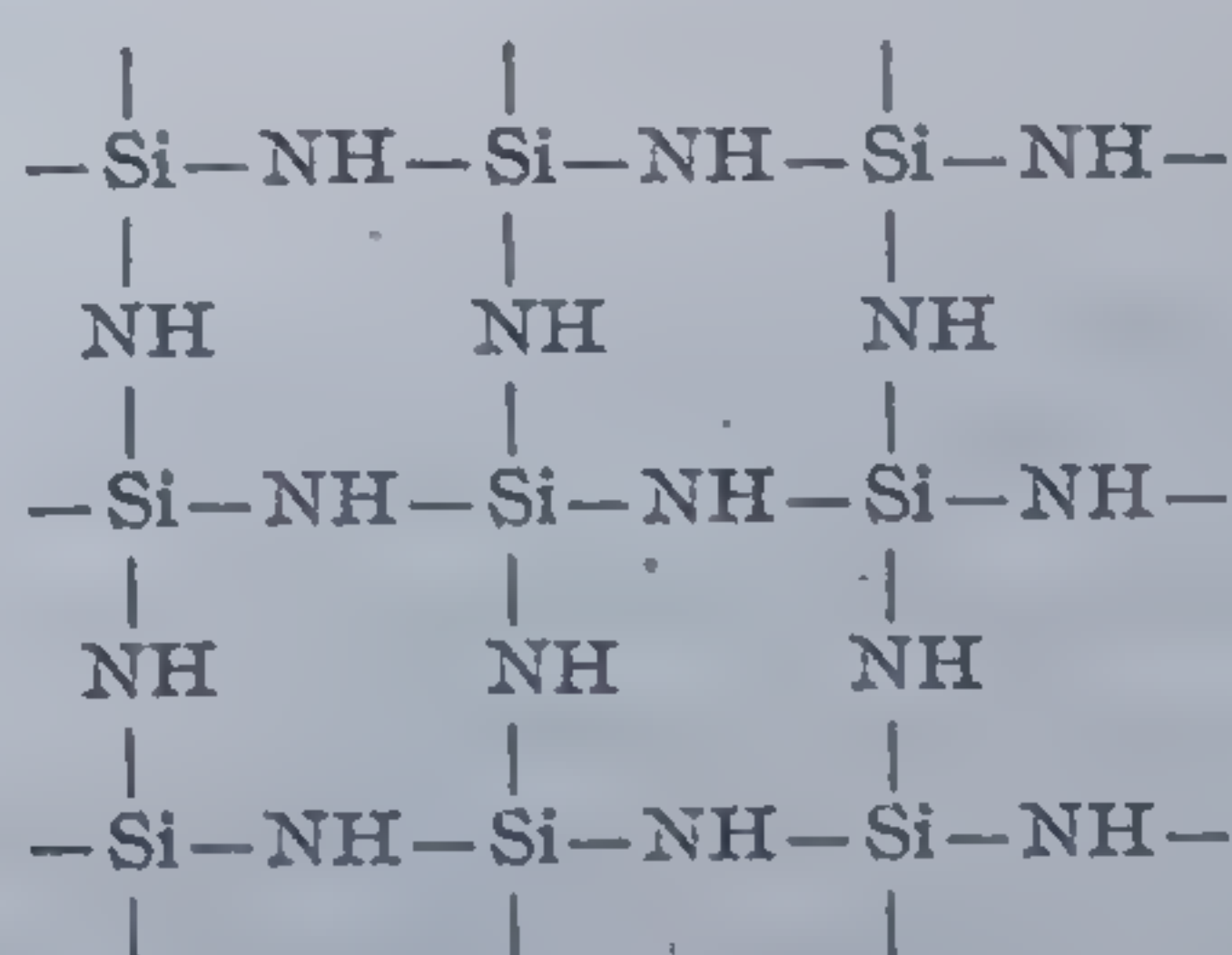




O altă cale sugerată pentru stabilizarea punților Si—N, împotriva tendinței de ciclizare, este cea a formării unor punți de legătură între pozițiile 2 și 4 ale unităților Si—N:

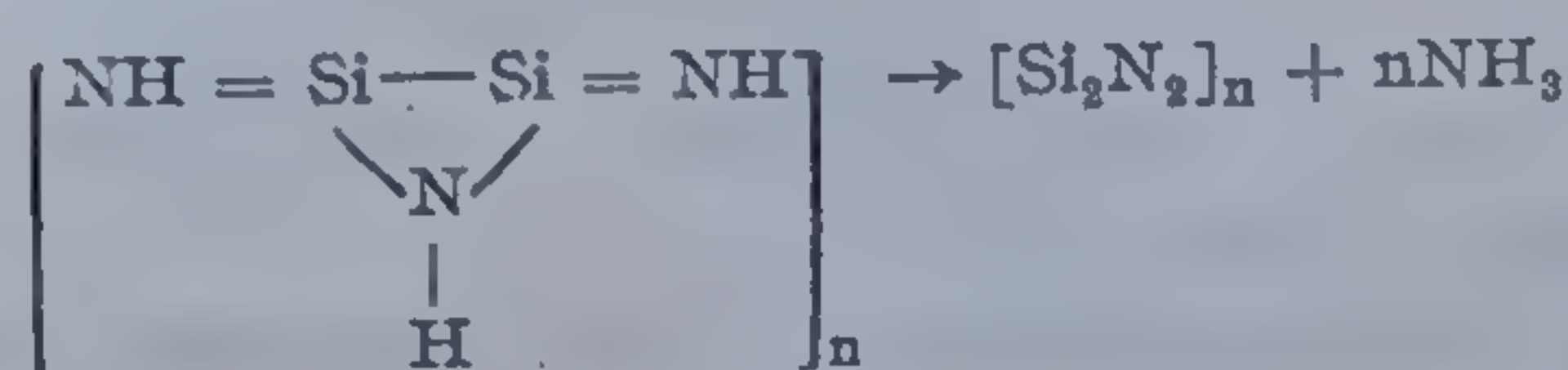


Prin amonoliza clorurilor polifuncționale de siliciu  $\text{HSiCl}_3$  și  $\text{SiCl}_4$  se formează *poli(ciclosilazani)*. Mult timp s-a presupus că produsul rezultat din tetraclorură de siliciu și amoniac în exces, are formula  $\text{Si}(\text{NH}_2)_n$ , dar cercetările lui M. Billy și I. Haiduc au dovedit ulterior, că acești polimeri au structură policiclică [285—288]:



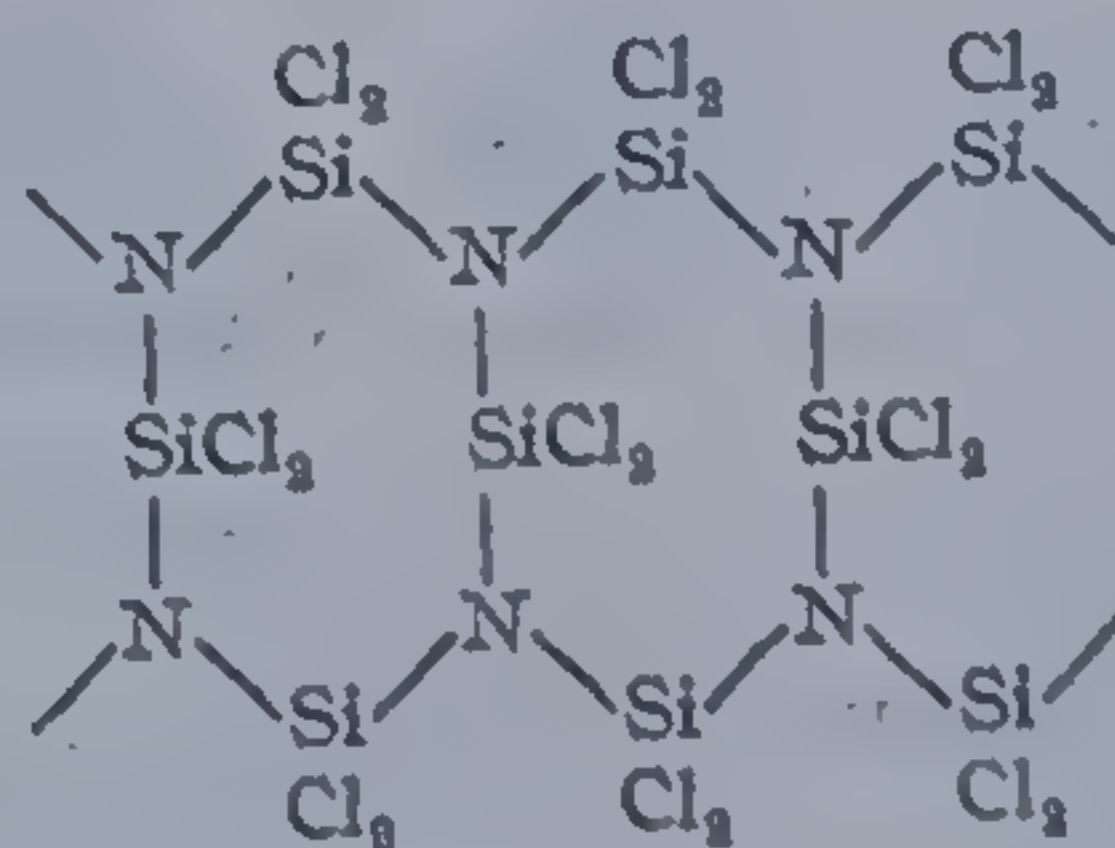
Prin piroliza acestui polimer se obține *nitrura de siliciu pură*.

Un compus macromolecular cu compoziția  $[\text{Si}_2\text{N}_2]_n$  s-a obținut prin încălzirea diimidoiminodisilanului polimer, la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  [289]:



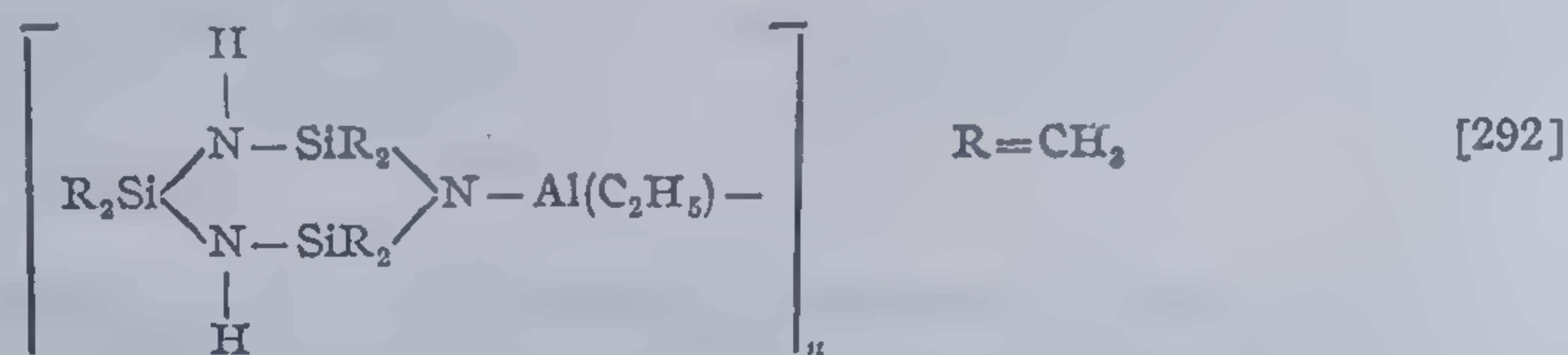
Deși se caracterizează prin termostabilitate avansată acest polimer se descompune la simplul contact cu atmosfera umedă.

Prin reacția tetraclorurii de siliciu cu azotul sub acțiunea descărcărilor electrice se formează compuși *monociclici* și *liniari* alături de *polimeri policiclici complecși* [290, 291]:





S-a propus de asemenea o metodă de obținere a *poli(alchilaluminisilazanilor)*, conținând în lanțul macromoleculelor o succesiune regulată a atomilor de siliciu, azot și aluminiu:



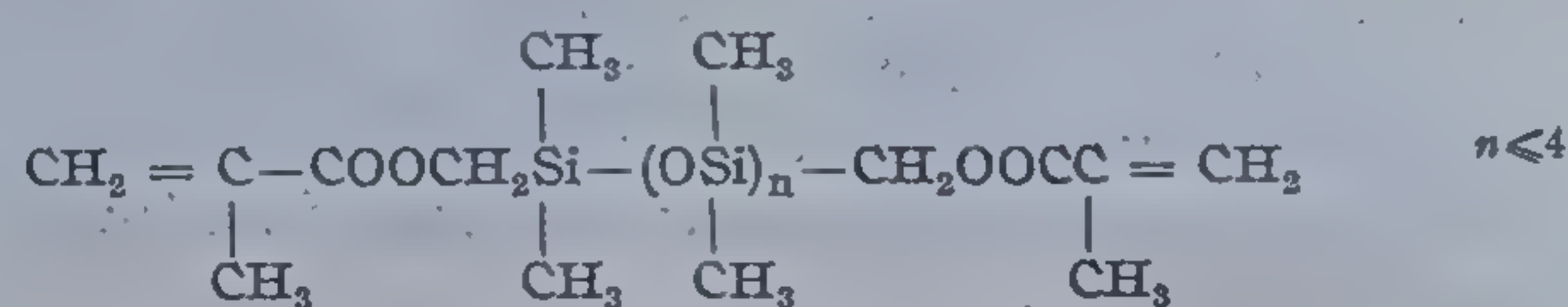
#### 4.2.1.3. Polimeri cu legături Si-C

Polimerii ce conțin unități Si-C, de tip *polialchilenic* sau *poliarilenic* se aseamănă mai mult cu polimerii hidrocarbonați decât cu poli(organosiloxanii). Ei se caracterizează prin procente ridicate de carbon și în genere sînt mai căutați decât polimerii organici.

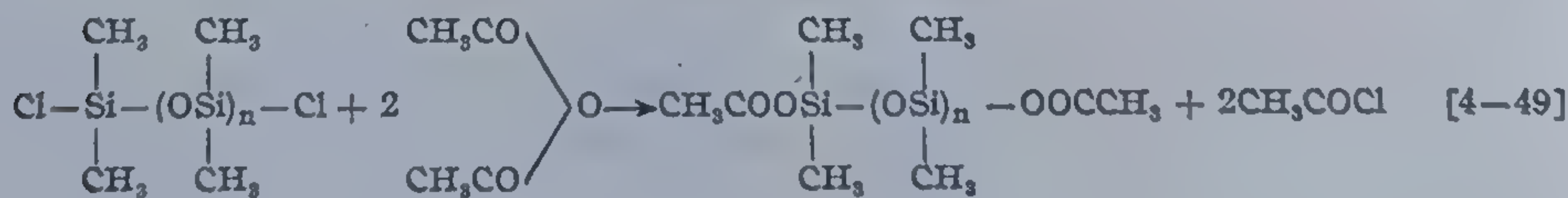
Un mare interes îl prezintă elastomerii obținuți din silani, care conțin grupe vinilice sau divinilice, produse care se vulcanizează ca atare sau după copolimerizare cu monomeri organici specifici (izopren sau butadienă).

Combinațiile divinilice ale siliciului sînt în genere puțin studiate. S-a descris totuși obținerea oligomerilor *divinildimetilsiloxanici*, de asemenea prepararea și polimerizarea 1,3 *divinil* 1,2,3,3 *tetrametildisiloxanului*, 1,3 *divinil*, 1,3, *dimetil*, 1,3 *difenildisiloxanului* sau 1,3,5 *trivinil*, 1,1,3,5,5, *pentametiltrisiloxanului* [293—300].

Dintre compușii vinilici sintetizați, unii răspund formulei generale:

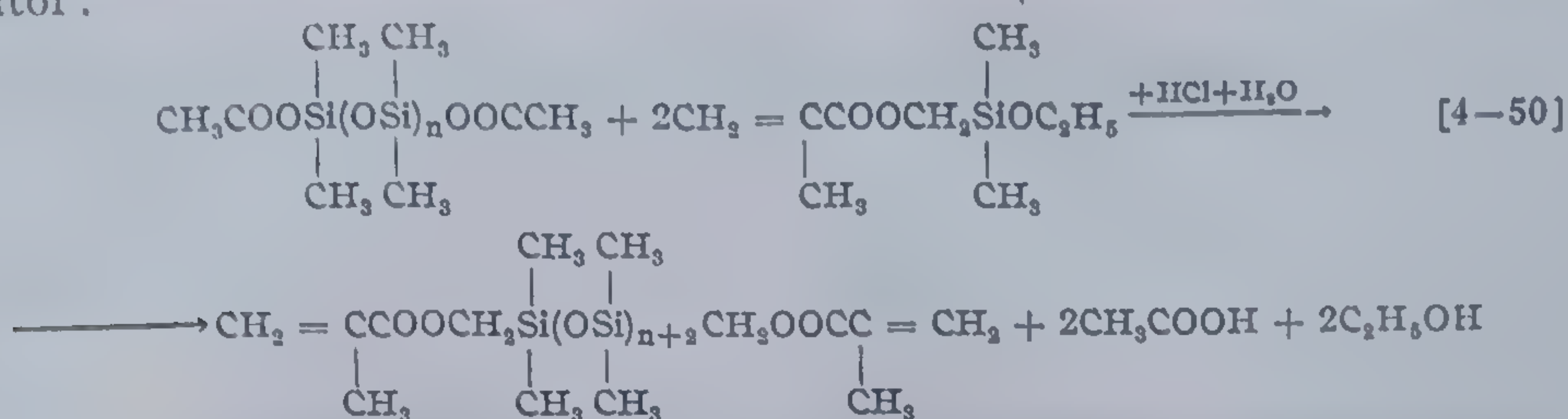


Pentru obținerea oligomerilor de acest tip, cu lanțuri mai lungi se preconizează efectuarea sintezei lor în două etape și anume: inițial *poli(α,ω-diclor-dimetilsiloxanul)* se încălzește cu anhidridă acetică [299]:

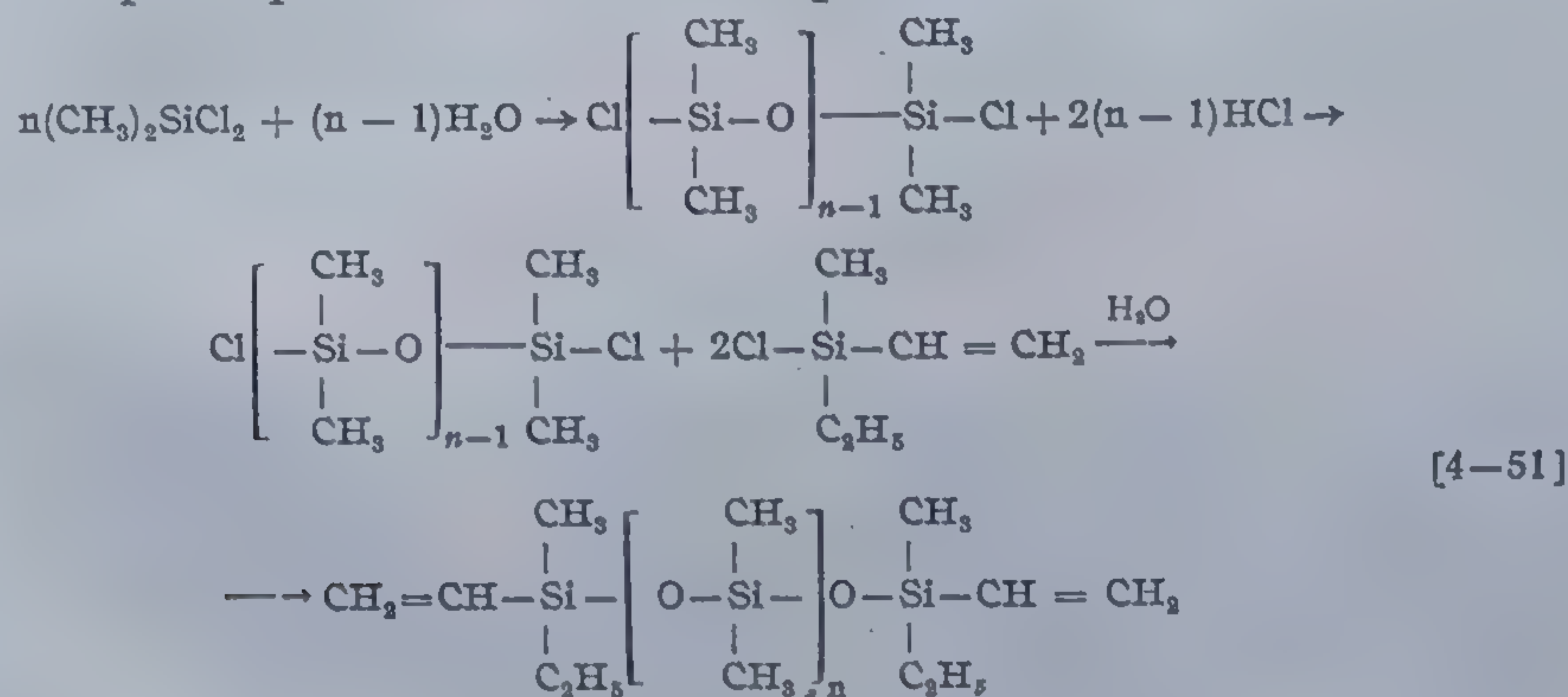




iar apoi se realizează reacția poli( $\alpha\omega$ -diacetoxidimetilsiloxanului) cu (meta-crilatmetil) dimetiletoxisilanul în prezența acidului clorhidric, drept catalizator:

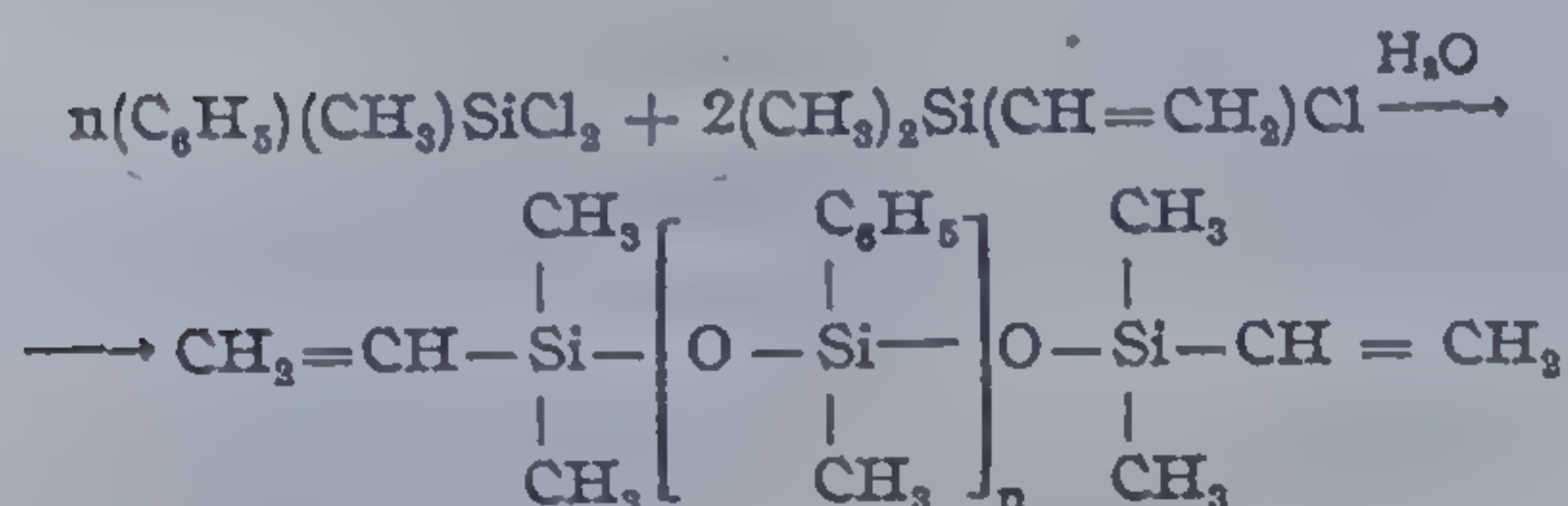


Sau sinteza  $\alpha\omega$ -divinilmetiletil — și  $\alpha\omega$ -divinildimetil (fenilmetilsiloxanilor), în scopul copolimerizării lor cu izoprenul:

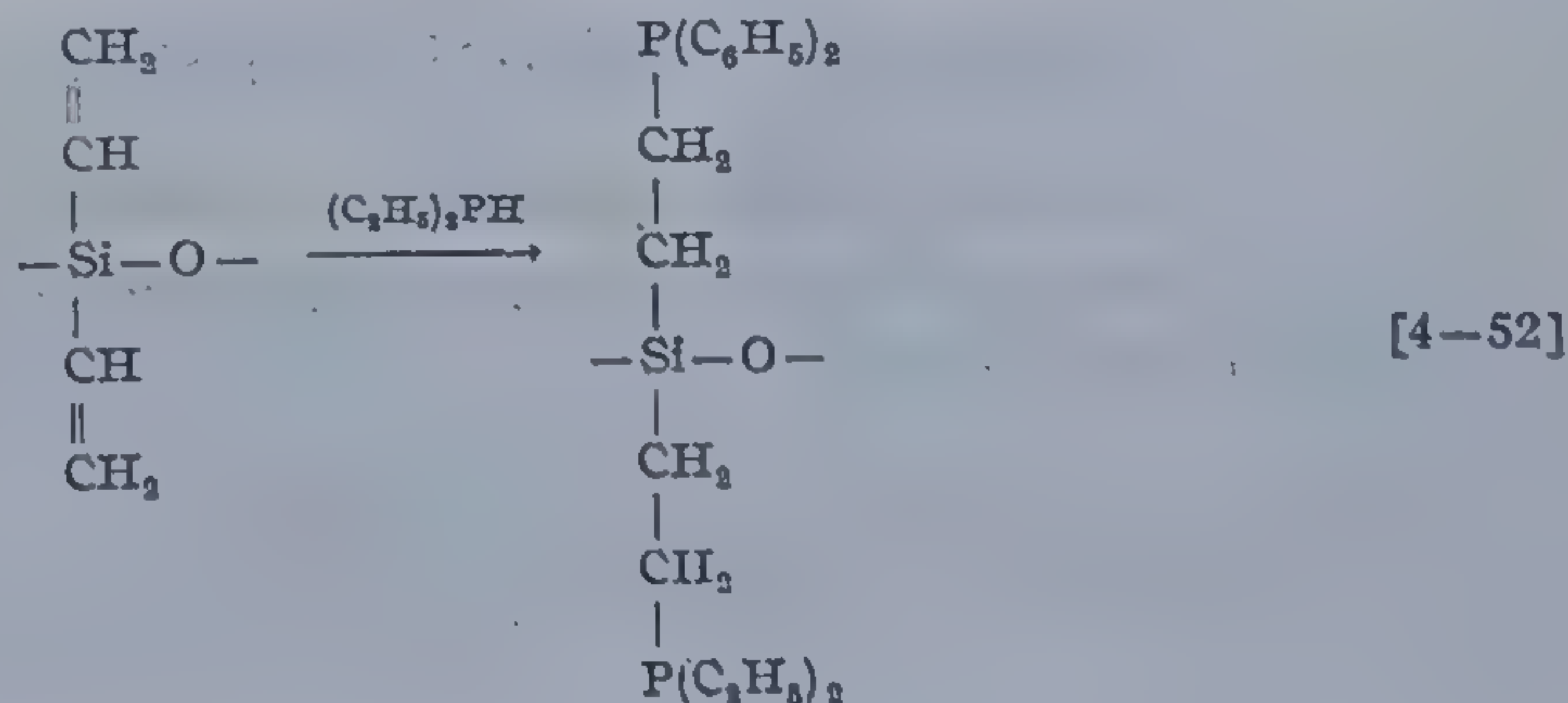


[4-51]

sau

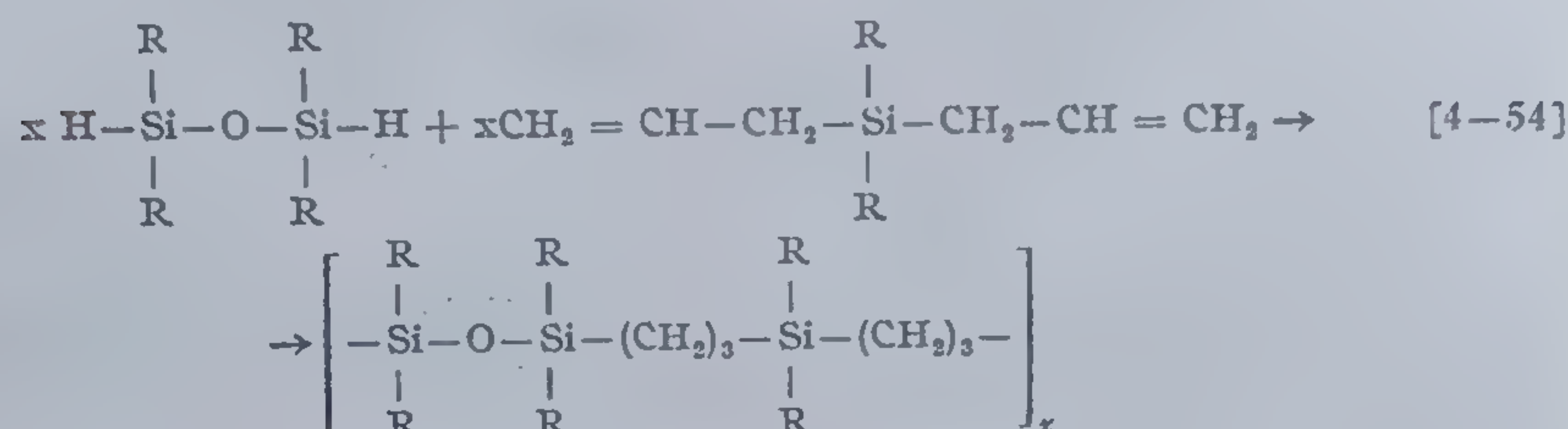
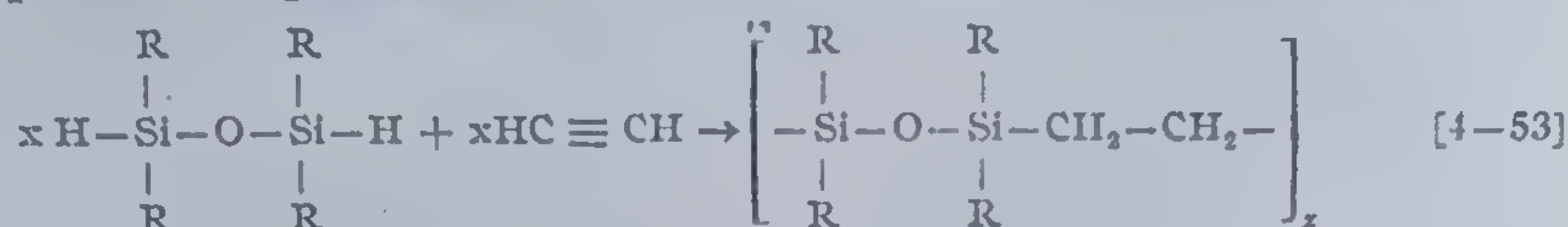


Prin adiția  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$  la polisiloxani nesaturați este posibilă sinteza compușilor macromoleculari respectivi conținând fosfor [301]:

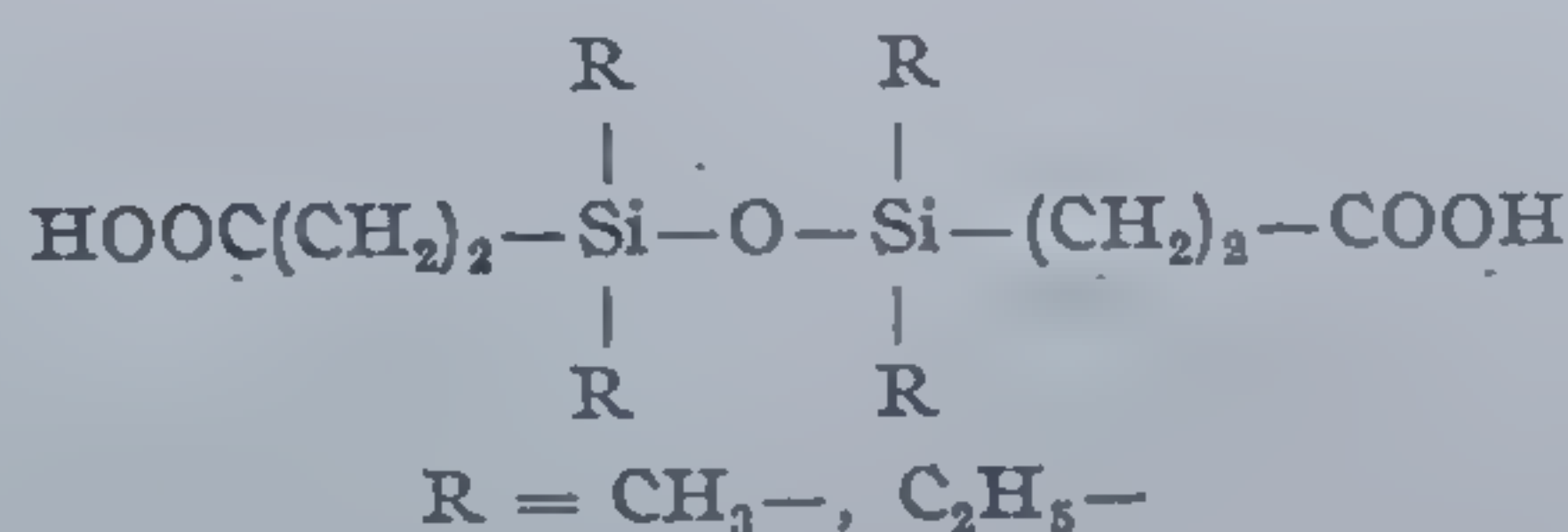




Introducerea unităților Si—C în macromolecula polisiloxanilor se realizează și pe calea *copolimerizării migratoare* [277]:

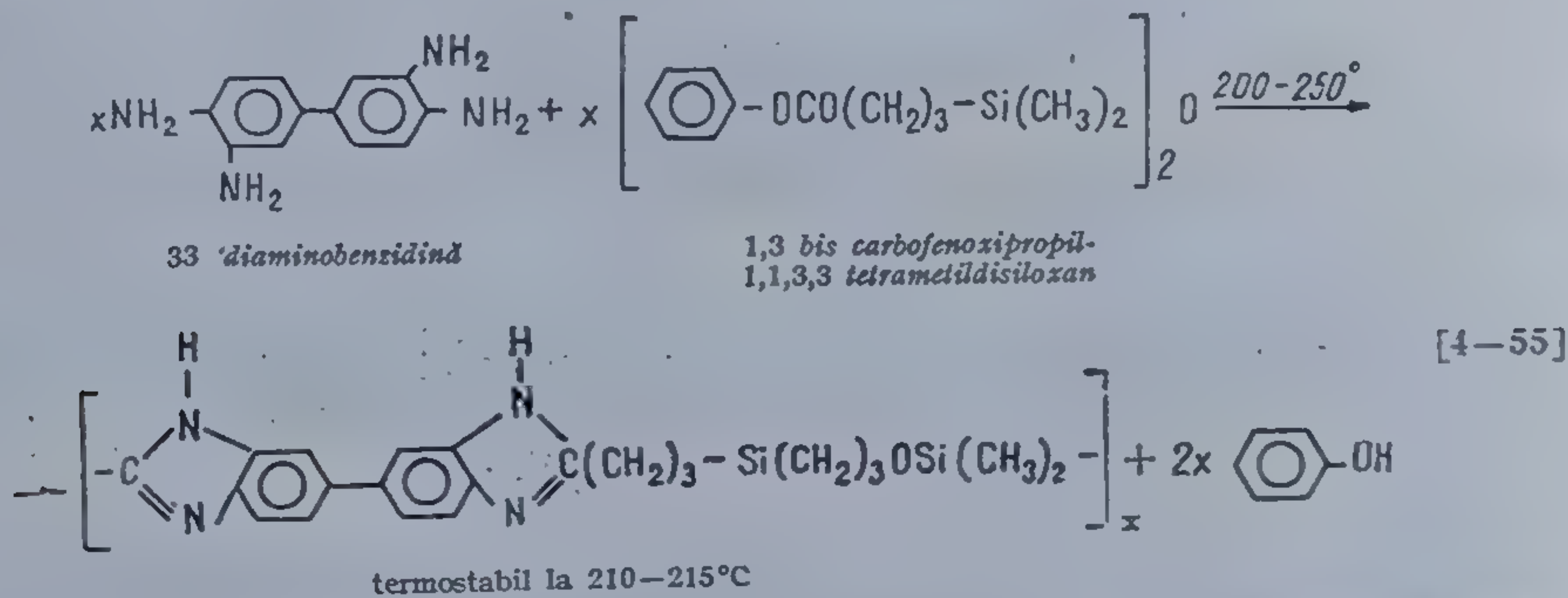


Policondensarea diaminelor cu acizi dicarboxilici de tipul:

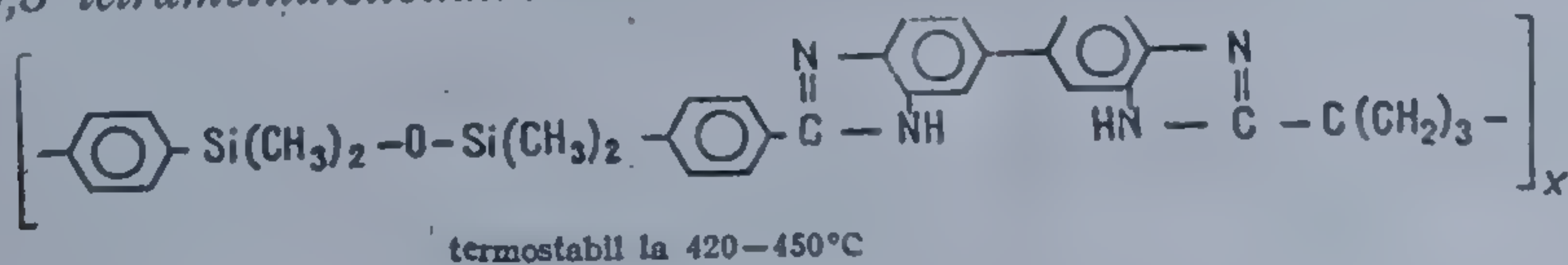


conduce la lanțuri poliamidice conținând unități siloxanice, ce le conferă proprietăți elastomere [277].

Sinteza *poli(benzimidazolilor)*, cu legături disiloxanice, realizată prin policondensare, oferă polimeri termostabili, rezistenți la temperaturi cuprinse între 210—215° și 420—450°C, în funcție de natura reactanților utilizați [302]:



sau analog plecînd de la 33' diaminobenzidină și 1,3 bis-*p*-carbofenoxifenil 1,1,3,3 tetrametildisiloxan:





## 4.2.1.4. Polimeri cu legături Si—O—M

Introducerea atomilor de metal în structurile poli(organosiloxanice) în scopul creșterii stabilității termice a fost un stimul major pentru sinteza și studiul poli(elementosiloxanilor) de tip Si—O—M.

În tabela 32, sînt cuprinse elementele capabile să conducă la poli(meta-siloxani).

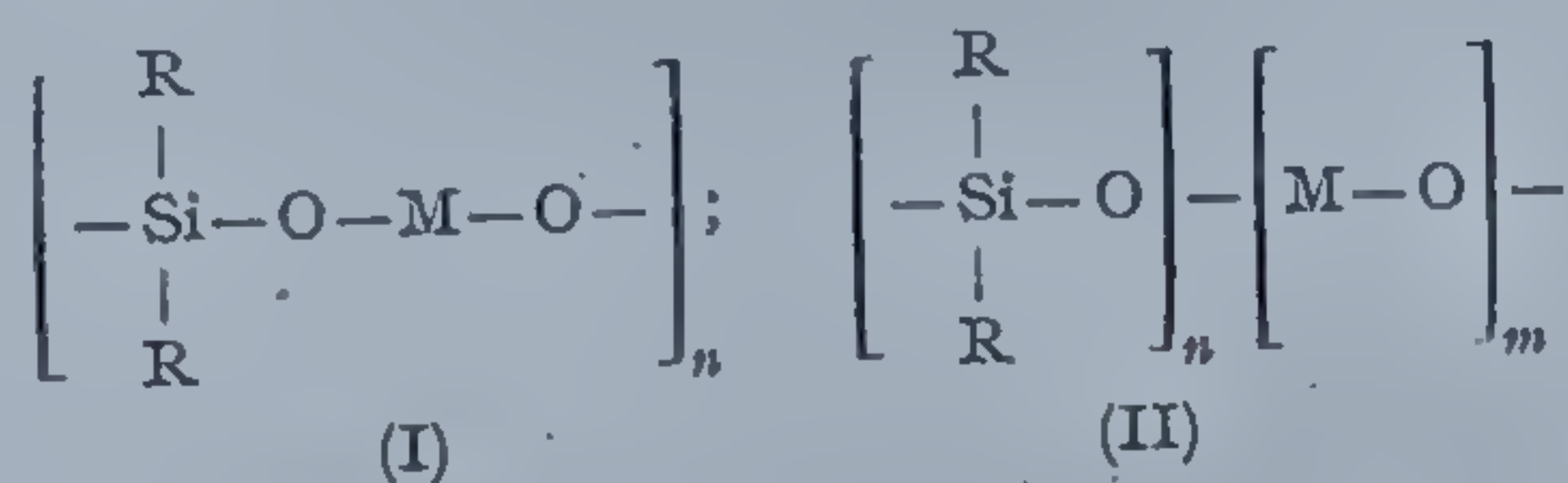
Tabela 32

Elemente capabile să conducă la poli(metalosiloxani) [19]  
(—Si—O—M—)

| Grupa                         | Elementul metalic   |
|-------------------------------|---|
| III                           | B, Al   |
| IV                            | Ge, Sn (II), Sn (IV), Pb  |
| V                             | P, As (III), As (V), Sb   |
| VI                            | S (VI)  |
| Metale de tranziție și altele | Ti (IV), V, Cr, (VI), Fe (III), Co, Ni, Zr (IV), Mg, Cu (II), Zn, Hg (II) |

Merite deosebite în dezvoltarea acestui domeniu revin cercetătorilor K. A. A n d r i a n o v și D. C. B r a d l e y, care au adus contribuții fundamentale la cunoașterea polimerilor elementosiloxanici.

Introducerea celui de al treilea element în lanțul polisiloxanic se poate face în direcția obținerii structurilor regulate (I) sau cu legături O—M, întîmplătoare (II). Proprietățile de solubilitate ale acestor polimeri pledează pentru structuri ciclice sau tridimensionale.



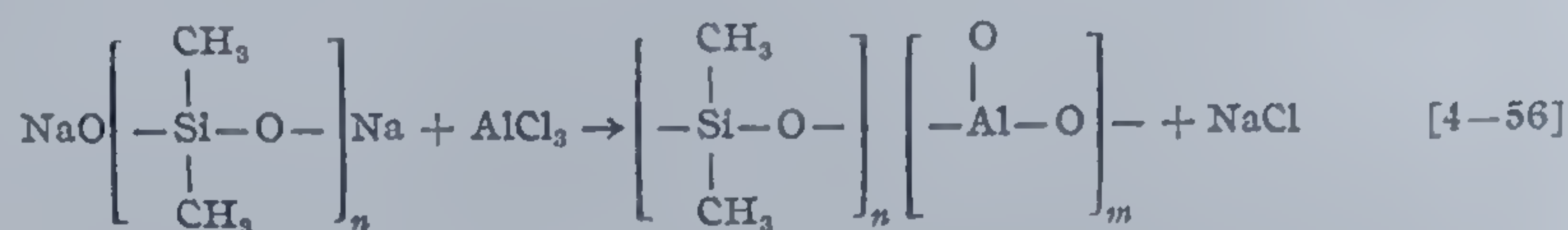
Atunci cînd cel de al treilea element introdus prezintă electronegativitate mai puternică decît a siliciului, se generează condițiile unor interacțiuni  $p\pi-d\pi$  mai puternice între elementul străin și oxigen, care produc puncte de polaritate crescută de-a lungul lanțului. Introducerea metalelor realizează în genere creșterea termostabilității compusului, dar diminuează în schimb, datorită caracterului ionic pronunțat al legăturilor, proprietățile de flexibilitate și stabilitate chimică (rezistență la acțiunea apei, acizilor minerali, bazelor).



Nu există pînă în prezent un studiu sistematic al stabilității hidrolitice caracteristice *poli(metilsiloxanilor)*. Se cunosc totuși, rezultate privind acțiunea acidului clorhidric la temperatura de 90° asupra *poli(aluminoxanilor)* sau *poli(titanoxanfenilsiloxanilor)*, ce relevă stabilități hidrolitice mai ridicate pentru Si—O—Ti, decît Si—O—Al—, dar inferioare compuzilor Si—O—Si [8]. Caracterul ionic accentuat al legăturilor M—O, creează condiții favorabile atacului nucleofil asupra *poli(organosiloxanilor)*.

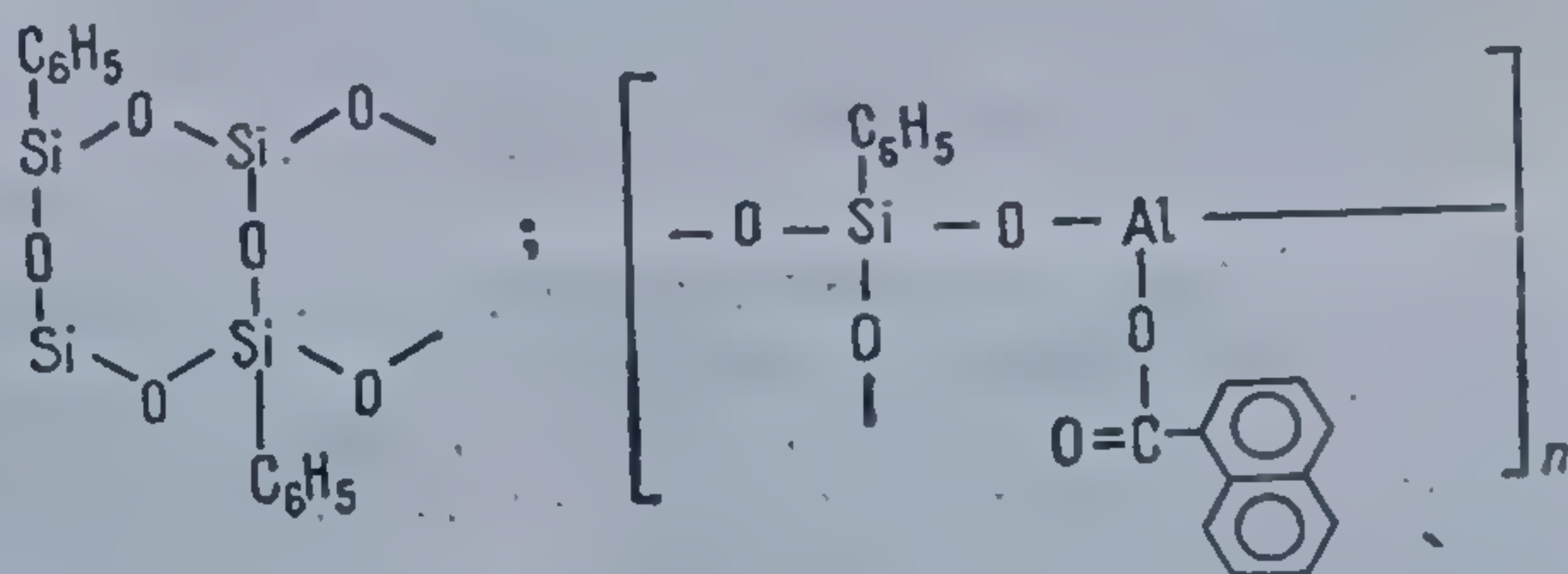
Tipul de polimeri, cel mai cunoscut, făcînd parte din această clasă, este cel conținînd legături Si—O—B— *poli(borosiloxanii)* și *poli(borodimetilsiloxanii)*. Se cunosc asemenea *poli(metalosiloxani)* în care un atom de bor revine la 3—100 atomi de siliciu, stabili hidrolitic și care se utilizează drept chituri [303]. Polimerii cu mai puțin de un atom de bor la 100 atomi siliciu, caracterizați prin mase moleculare cuprinse între 350 000-500 000 prezintă proprietăți elastice, se vulcanizează, au capacitate de autosudură, pe care însă la un contact prelungit cu umiditatea atmosferică o pierde la temperatura camerei, dar o manifestă în continuare la 100°C.

*Poli(alumosiloxanii)*, se pot prepara folosind raporturi Si/Al variabile, după reacția [13]:



Polimerii caracterizați prin raporturi Si/Al mici, cuprinse între 0,8—1,3 se prezintă ca substanțe solide, fragile insolubile, indicînd structuri tridimensionale. Cei caracterizați prin raporturi mai mari 6,8—23,3 devin solubili la cald (150°C) în solvenți polari și nepolari.

Proprietăți interesante prezintă *poli(alumofenilsiloxanii)*, avînd raportul Si/Al = 4, caracterizat prin completă infuzibilitate, dar bună solubilitate în solvenți organici. I se atribuie o structură asemănătoare *fenilsililsescvioxanului* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiO<sub>3/2</sub>). Pentru sinteza sa se utilizează *fenilsilanatul de sodiu* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OH)<sub>2</sub> (ONa) și naftenatul de aluminiu, sau sulfat de aluminiu și naftenat de sodiu. Polimerii astfel rezultați sînt solubili în majoritatea solvenților organici, cu excepția alcoolilor în care sînt insolubili:

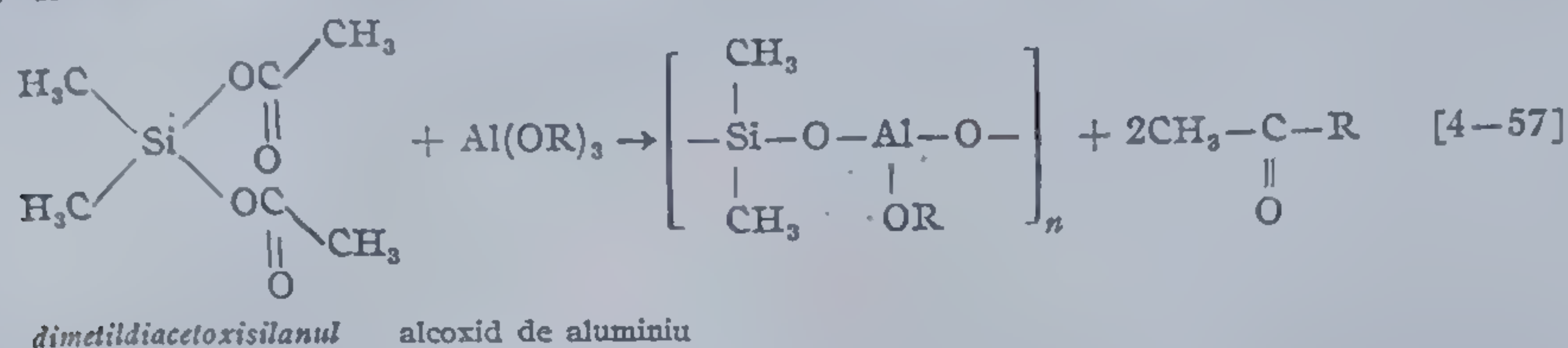


*Fenilsililsescvioxanul*

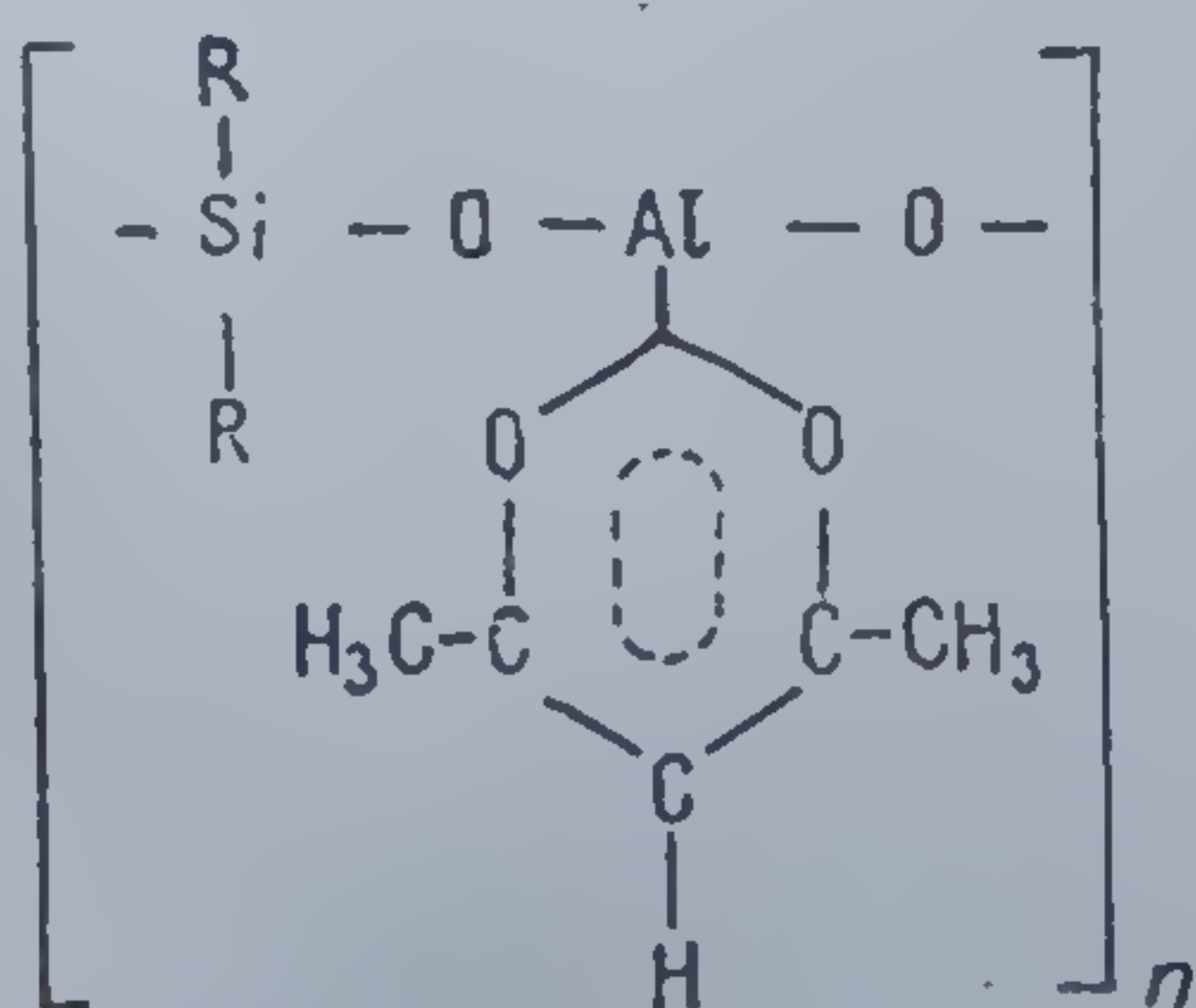
Rezistența mecanică redusă a filmelor obținute din soluțiile acestui polimer crește cu 20% prin încălzire timp de 10 ore la 120°C.



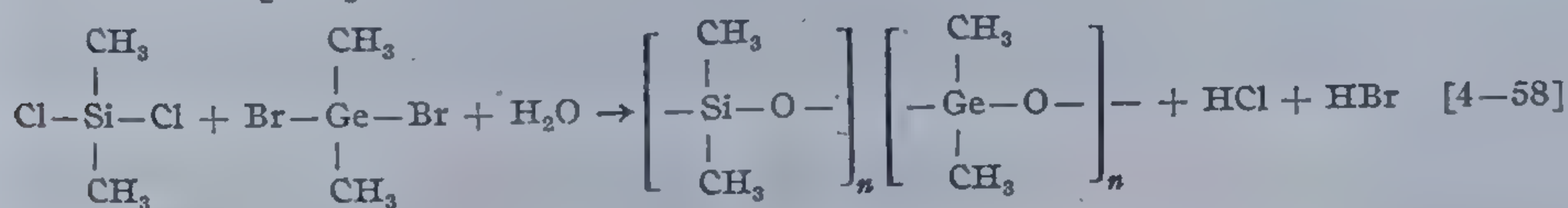
*Poli(metalosiloxani)* în care unitatea conținând aluminiul se repetă cu regularitate se pot obține prin reacția dialchildiacectoxisilanului cu un alcoxid metalic:



Această metodă s-a folosit cu succes pentru obținerea compușilor chelați de aluminiu, prezentând stabilitate hidrolitică crescută. De exemplu, *diizopropioxialuminiuacetilacetonatul* poate fi utilizat la prepararea *poli(alumosiloxanilor)* de tipul:



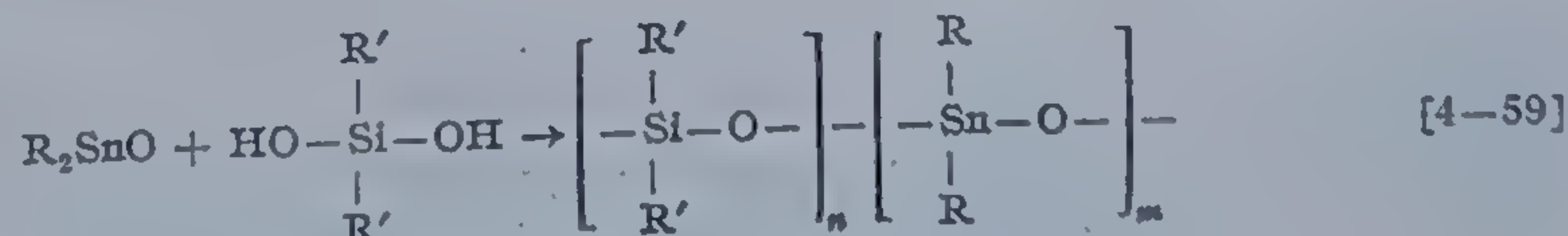
O altă metodă pentru obținerea *poli(metalosiloxanilor)* cu diferite raporturi Si/M este *cohidroliza* dimetildiclorosilanului cu dimetildihalogenura metalului respectiv. Pentru sinteza polimerilor de germaniu reacția este următoarea [304]:



Prin polymerizarea ulterioară a *poli(germanosiloxanilor)*, în prezența acidului sulfuric concentrat, rezultă produse asemănătoare cauciucului.

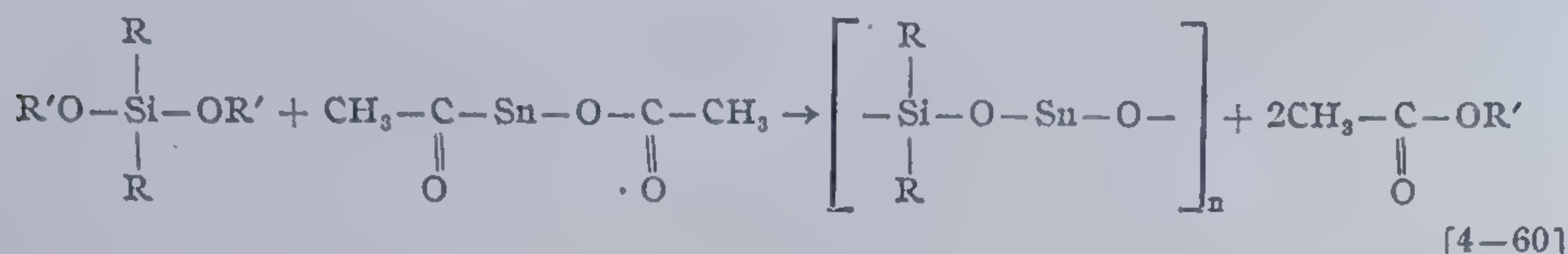
Introducerea întâmplătoare a atomilor de staniu în lanțul polisiloxanic este posibilă prin *cohidroliza* dihalosilanilor și dihalostanaților. Compoziția finală a polimerilor depinde de viteza de hidroliză a reactanților și de ușurința cu care auto- sau intercondensează produsele de hidroliză.

Reacția dialchiloxidului de staniu cu dialchil sau diarilsilandioliul s-a folosit pentru prepararea *poli(stanosiloxanilor)*, cu raporturi variabile Si/Sn [305]:

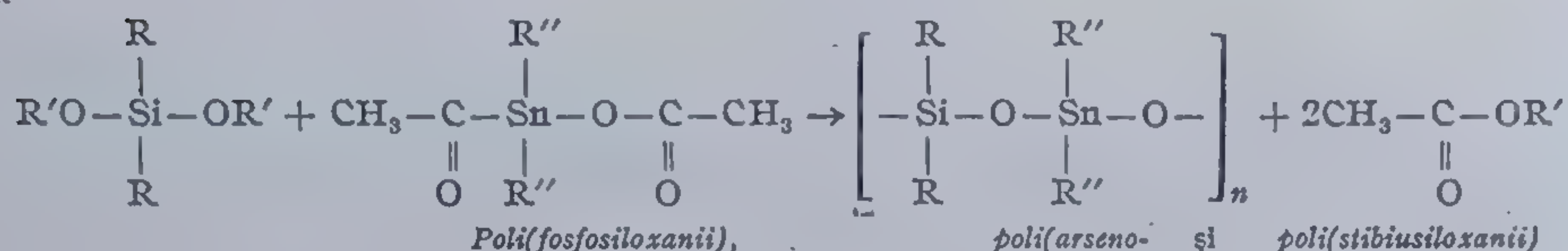




Dispunerea regulată a staniului de-a lungul lanțului macromolecular se poate realiza prin reacția dialchildialcoxisilanului cu diacetoxistaniul ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ) sau dialchildiacetoxistanatului ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ) [306]:

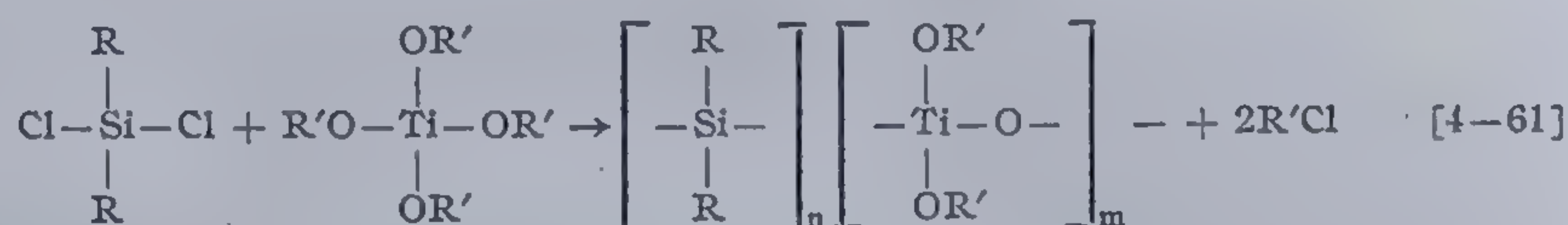


sau

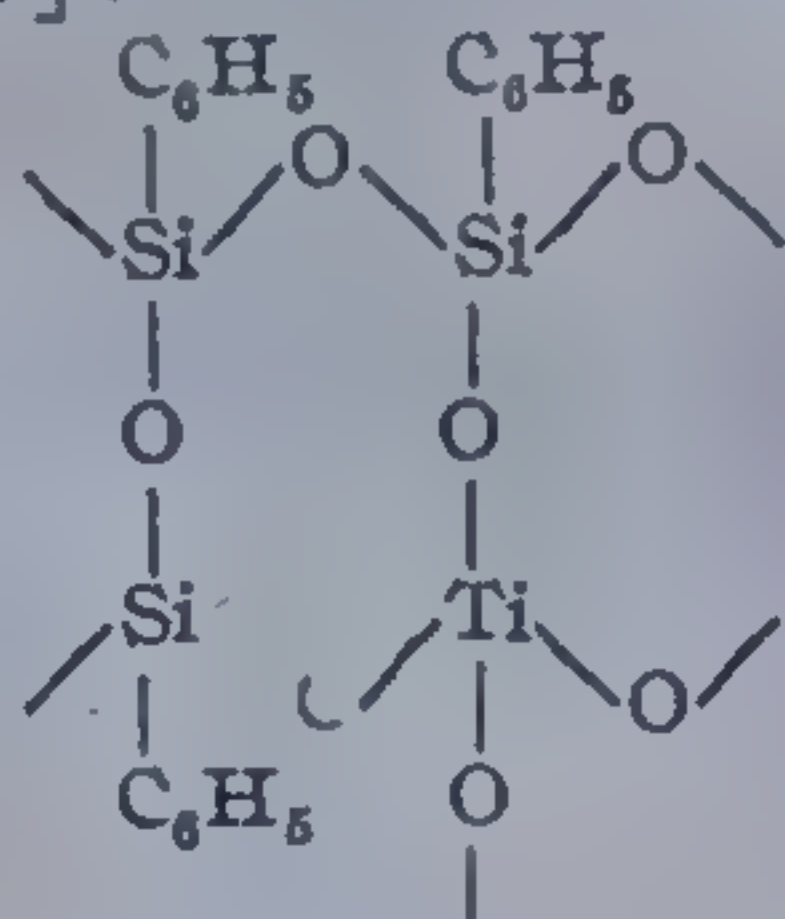


sînt ușor susceptibili la hidroliză și la atacul acizilor sau bazelor. Polimerii solizi, rășinoși ce conțin arsen au proprietăți insecticide [8].

*Poli(titanosiloxanii)* se obțin prin cohidroliza diclorsilanilor și alcoxizilor de titan, sau prin alte metode specifice sintezei poli(elementosiloxanilor):



Reacția alcoxizilor de titan cu diacetoxisilanii favorizează dispunerea regulată a metalului de-a lungul catenei macromoleculare. Polimerii corespunzători raportului  $\text{Si}/\text{Ti} = 4$  reprezintă materiale casante cu structura mixtă — ciclică și liniară [7]:



*Poli(titanoorganosiloxanii)* sînt rezistenți la acțiunea apei, se utilizează drept catalizatori în procesele de condensare, sau drept adezivi la smalturi.

#### 4.2.2. Polimerii germaniului

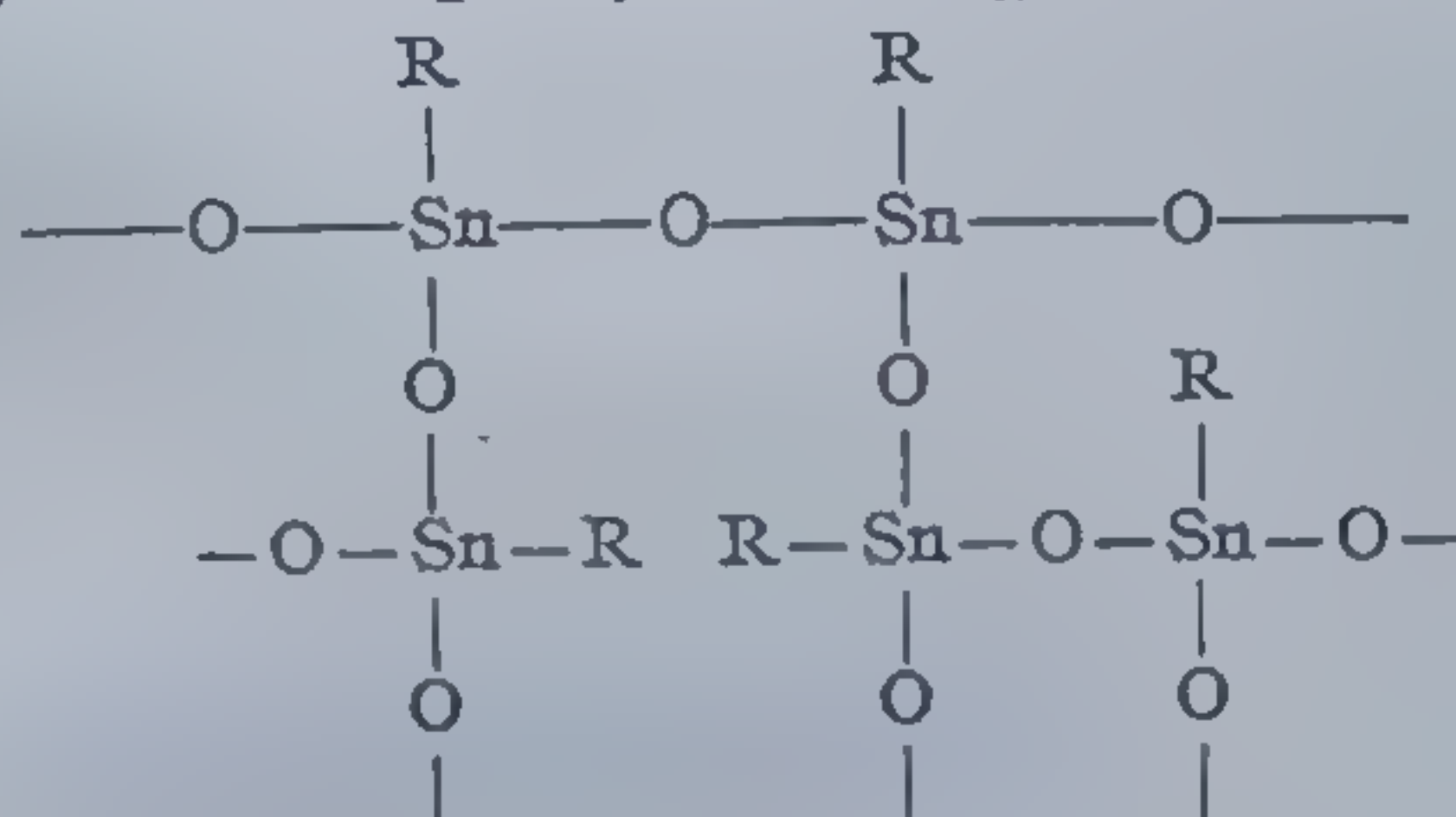
Deși în genere se menționează că majoritatea polimerilor germaniului se prezintă cu mase moleculare coborîte, s-au putut totuși obține produse cu masa moleculară variind între 20 000—100 000 [307]. Polimerii germaniului



sînt sensibili la acțiunea acizilor și bazelor sub influența cărora se depolimerizează în compuși cu masă moleculară mai mică, formînd astfel *tetrameri*:  $[(C_6H_5)_2GeO]_4$ . Aceștia în amestecuri apă-etanol revin la forma polimeră  $[(C_6H_5)_2GeO]_n$  și din nou la tetrameri în prezența acidului acetic [308]. O comportare similară se remarcă și pentru polimerul  $[(CH_3)_2GeO]_n$ .

#### 4.2.3. Polimerii staniului și plumbului

Polimerii Sn—O, derivați ai acizilor alcanstanoici,  $R\text{Sn}(\text{O})(\text{OH})$ , sînt stabili hidrolitic, insolubili în cei mai mulți solvenți organici, solubili în alcooli alifatici inferiori, probabil urmare a transformării în esterii corespunzători. Evaporarea excesului de alcool și tratamentul termic al rezidului format, condiționează apariția unor polimeri transparenți de forma:



Nolthes atribuie acestor polimeri structuri reticulate. Asemenea combinații s-au obținut și prin deshidratarea termică a *acidului 1-butanstanoic*; sînt caracterizate prin deosebită stabilitate la hidroliză și prezintă o structură ciclică [309].

Conducînd polimerizarea acizilor distanoici în prezența alcalilor se formează substanțe ce conțin unități Sn—O—C, insolubile în acid clorhidric și care nu se descompun la temperatura de 360°C.

În tabela 33 sînt cuprinși o serie de *polistanoxani* stabili la hidroliză, la atacul alcaliilor, dar care reacționează cu acizii halogenați și sărurile lor.

Tabela 33

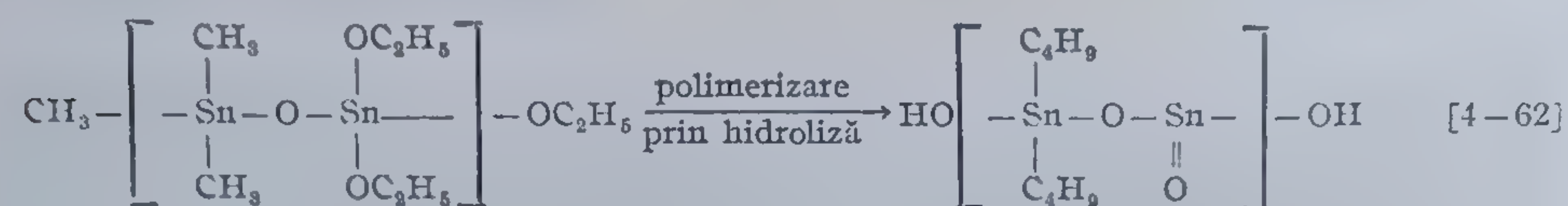
Tipuri de polistanoxani [13]

| $X - \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---Sn---O---} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n - Y$ |   |  |        |
|---|---|--|--------|
| X   | Y   | R  | n      |
| R'O—  | —R'   | Alchil, aril                                   | 2—5    |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R---C---O---} \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---R'} \end{array}$ | Alchil   | 1      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —   | —Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                  | —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 2,5—14 |
| OH—   | —H  | —CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 8,9    |



*Polistanoxanii* cu mase moleculare reduse pot fi utilizați în scopul stabilizării poli(clorurii de vinil).

În scopuri aplicative pot fi sintetizați *polistanoxani* prin hidroliza oligomerilor. Astfel folosind tetramerii solubili în benzen, prin hidroliză se realizează polimerizarea acestora obținându-se compuși macromoleculari insolubili și infuzibili [310]:



Ca polimeri pe bază de plumb poate fi menționat *cimentul de glicerină și litargă*, care se întărește și devine insolubil și infuzibil. Structura *poli(gliceratului de plumb)* trebuie privită ca un amestec de lanțuri liniare și rețele tridimensionale.

#### 4.3. POLIMERII FOSFORURUI, ARSENULUI ȘI STIBIULUI

##### 4.3.1. Polimerii fosforului

În ultimii ani, polimerii cu fosfor au atras în mod deosebit atenția printr-o serie de proprietăți prețioase, fiind mai ales termostabili și ignifugi.

##### 4.3.1.1. Polimerii fosforului conținând elementul în catena laterală

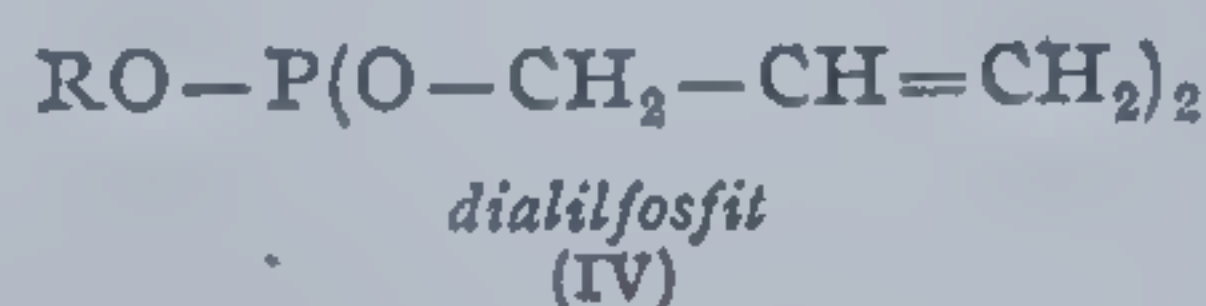
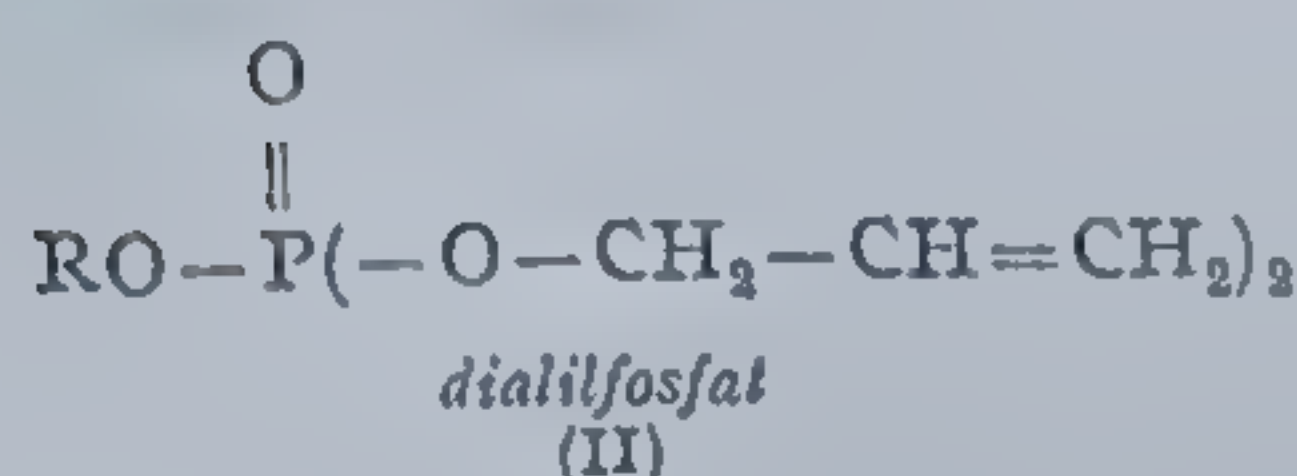
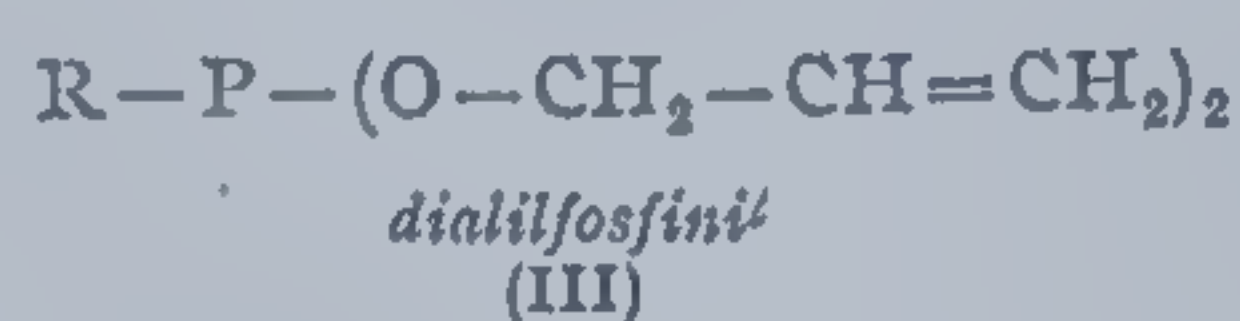
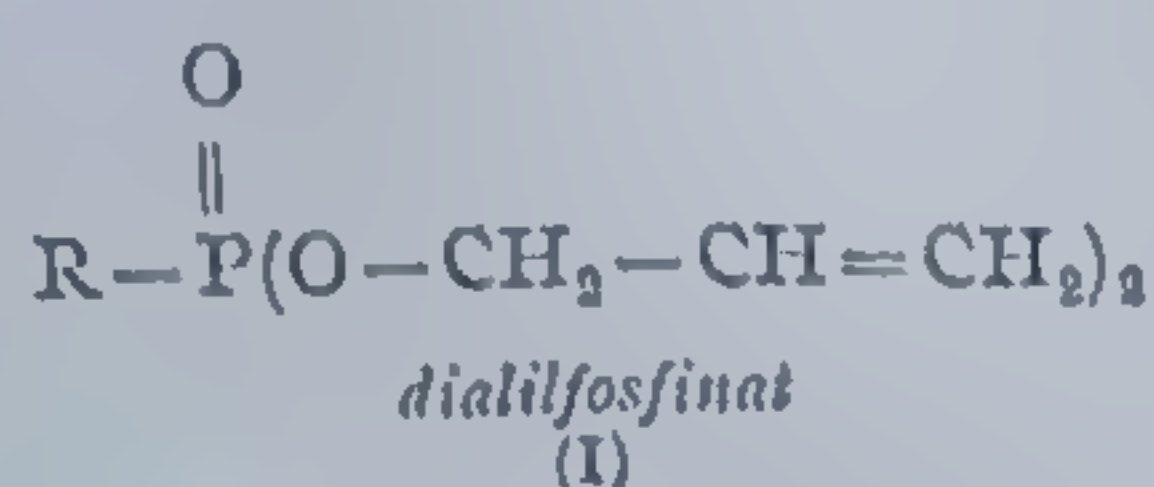
Pentru sinteza acestui tip de polimeri, în ultimii 20 de ani s-a studiat intens procesul de polimerizare al *combinațiilor fosfoorganice* conținând grupa alilică. S-a constatat că gruparea nesaturată din esterii monoalilici ai acidului fosforic favorizează apariția doar a polimerilor cu masă moleculară redusă.

Unele combinații ale fosforului pentavalent, cu mai mult de o grupare alilică, furnizează polimeri reticulari. Creșterea masei moleculare a esterilor alilici ai acidului fosforic le limitează capacitatea de polimerizare.

Încercări de a polimeriza acești esteri s-au făcut mai ales în scopul obținerii sticlelor organice care să prezinte pe lângă proprietățile obișnuite cerute



acestor materiale și stabilitate la foc. S-a reușit astfel sinteza a patru tipuri de combinații dialilice conținând fosfor [311, 312]:



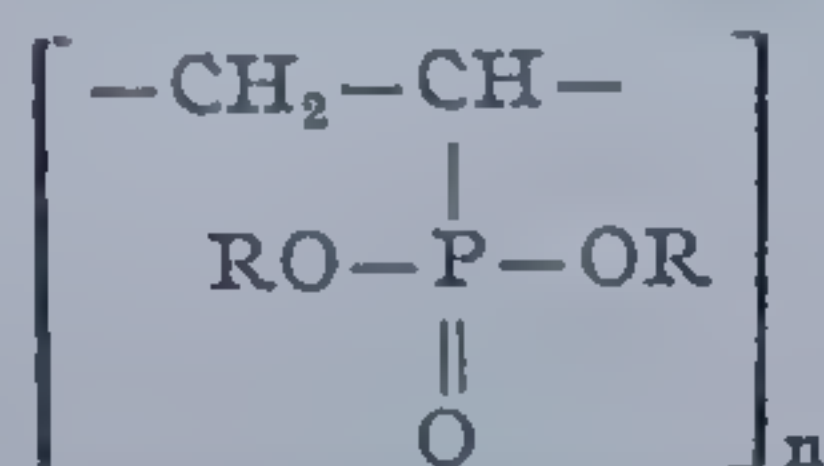
Unul dintre cei mai importanți esteri ai acidului fosforic este dialilfosfinatul, care prin copolimerizare cu metacrilatul de metil oferă un material cu același indice de refracție cu al sticlelor silicat.

În seria vinilică se observă că derivații fosfoorganici ce conțin 2 sau 3 grupări nesaturate, se transformă prin polimerizare în compuși macromoleculari sticloși, infuzibili și insolubili în solvenți organici, iar cei cu o singură dublă legătură vinilică polimerizează greu sau de loc. În schimb aceștia prezintă capacitate de copolimerizare.

Cîteva caracteristici ale polimerilor obținuți din esterii acizilor vinilfosfinici rezultă din tabela 34.

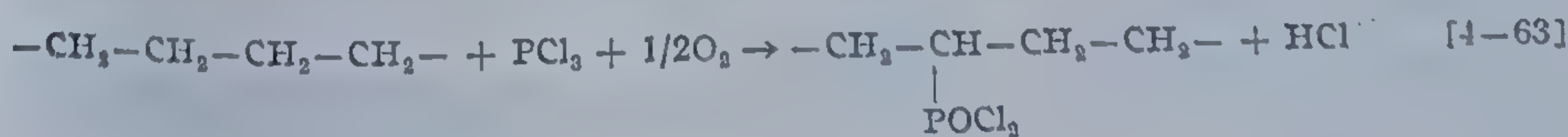
Tabela 34

Cîteva caracteristici ale polimerilor esterilor acidului vinilfosfinic [49]



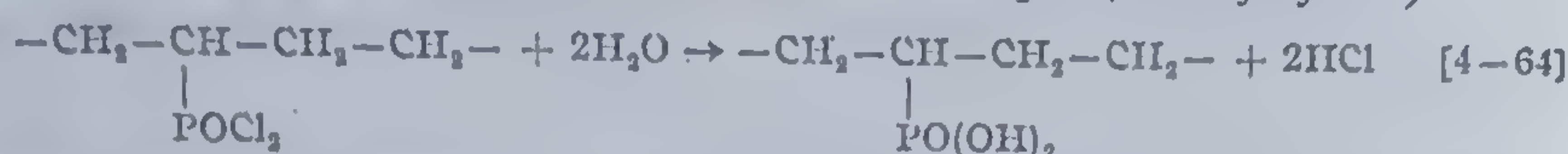
| R      | Masa moleculară | Temperatura de sticlizare °C | R         | Masa moleculară | Temperatura de sticlizare °C |
|--------|-----------------|------------------------------|-----------|-----------------|------------------------------|
| Metil  | 6 500           | +50                          | Heptil    | 1 500           | -55                          |
| Etil   | 3 800           | -7                           | Izopropil | 2 500           | -25                          |
| Propil | 7 030           | -27                          | Izobutil  | 1 200           | +5                           |
| Butil  | 1 300           | -30                          | Izoamil   | 3 100           | -17                          |
| Hexil  | 2 000           | -56                          |           |                 |                              |

Fosforilarea unei serii de polimeri are de asemenea ca rezultat obținerea produselor cu atomi de fosfor în catena laterală. Astfel prin tratarea polietilenei cu masă moleculară mică (2 000) cu triclorură de fosfor și oxigen se formează *cloranhidrida acidului poli(etilenfosfinic)*:

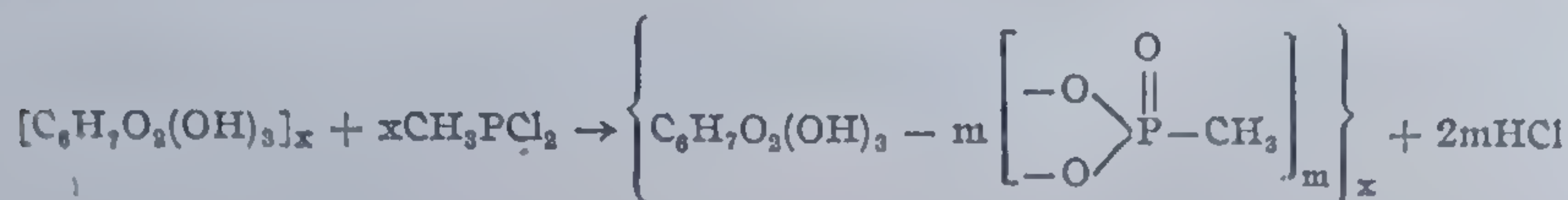




Prin saponificarea acestui produs rezultă *acidul poli(etilenfosfinic)*:

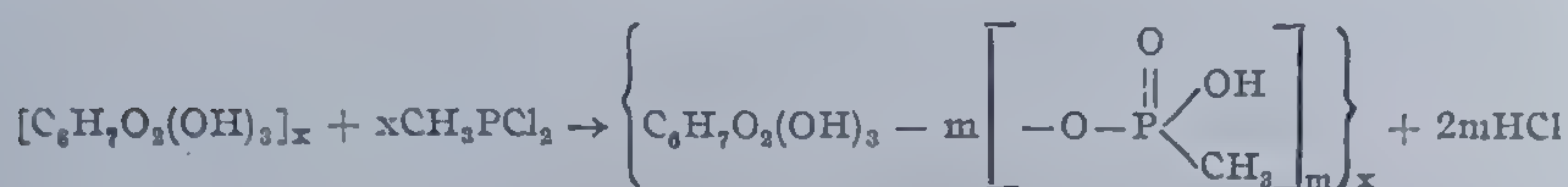


Pentru a conferi țesăturilor de bumbac proprietatea de autostingere Z. A. Rogovin și colab. au tratat aceste materiale cu dicloranhidrida acidului metil fosfinic [313]. Reacția decurge după schema:



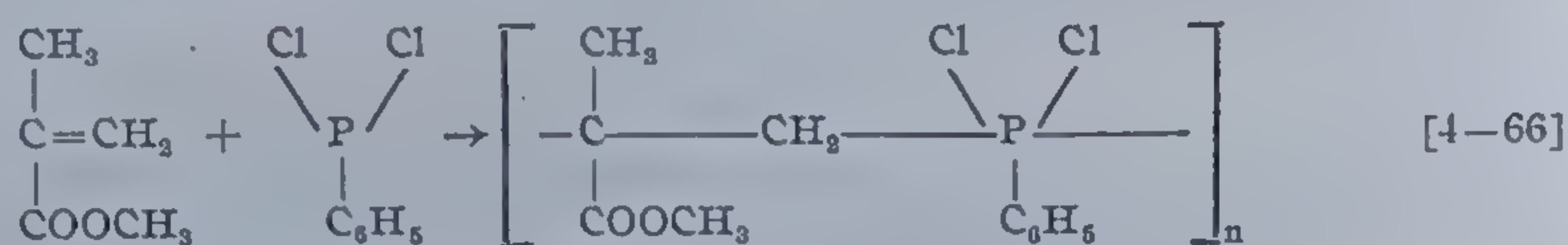
sau

[4-65]

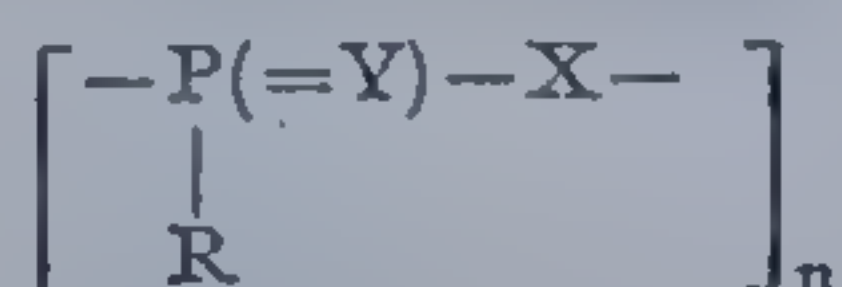


#### 4.3.1.2. Polimeri cu legături C-P în catena principală

În anul 1954 s-au obținut primii copolimeri pe bază de acizi alchil- sau arilfosfinici cu olefinele, dienele și alți monomeri. Tratarea lor cu metanol îi transformă în polimeri conținând *grupări fosfinoxidice* [314, 315]. Copolimerizarea decurge după schema:



P. R. Bloomfield a sintetizat polimeri cu legătura C-P în catena principală, corespunzător formulei generale [316, 317]:



în care: R — radical hidrocarbonat monofuncțional; X — grupă hidrocarbonată bifuncțională; Y — atom de oxigen sau sulf (la fosforul trivalent lipsește). Acest tip de polimeri rezultă prin condensarea combinațiilor organometalice bifuncționale de tip M-X-M în care: M = —MgCl, —MgBr, —MgI, Li sau K) cu *dihalogenarilfosfina*.

Numeroase lucrări sînt consacrate sintezei poliesterilor caracterizați prin prezența fosforului în catena principală, care manifestă pronunțate proprietăți ignifuge.

Reacția principală pentru sinteză este cea dintre dicloranhidrida acidului metil fosfinic cu dioxicominațiile și furnizează alături de poliesteri liniari



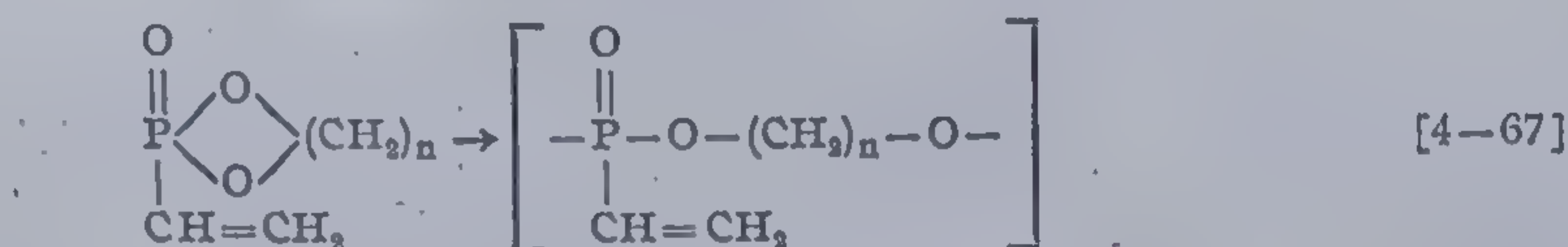
și structuri ciclice. În tabela 35 sînt prezentați cîțiva esteri mai importanți ai acidului metilfosfinic.

Tabela 35

Tipuri principale de poliesteri metilfosfinici [49]

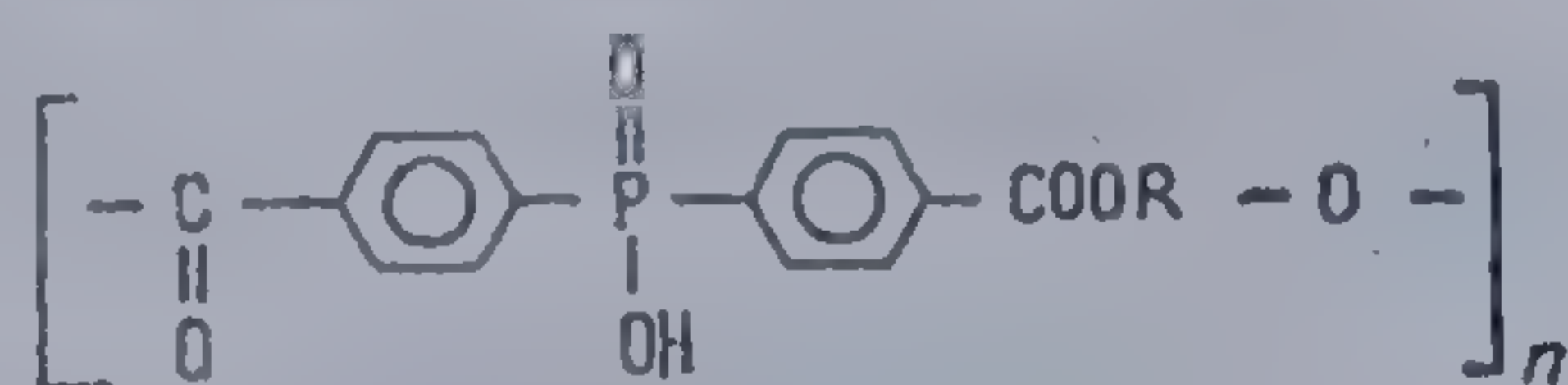
| Glicolul          | Randamentul raportat la cel teoretic, % | $\eta_{rel}$ | Temperatura de înmuiere °C |
|-------------------|---|--------------|----------------------------|
| Etilenglicol      | 12                                      | 0,04         | -52                        |
| Butilenglicol 1,3 | 23,2                                    | 0,04         | -57                        |
| Butilenglicol 1,4 | 23,7                                    | 0,04         | -53                        |
| Dietilenglicol    | 61,2                                    | 0,06         | -59                        |
| Hexametilenglicol | 40,7                                    | 0,07         | -59                        |
| Trietilenglicol   | 41,0                                    | 0,06         | -53                        |

S-au sintetizat și *poliesteri micști* prin reacția dicloranhidridelor acizilor metil- și vinil fosfinici cu diferite dioxicombinatii. Se cunosc de asemenea poliesterii acidului vinilfosforic cu diferiți dioli sau obținuți prin polimerizarea esterilor ciclici în prezența apei la 140°C, după reacția [318]:

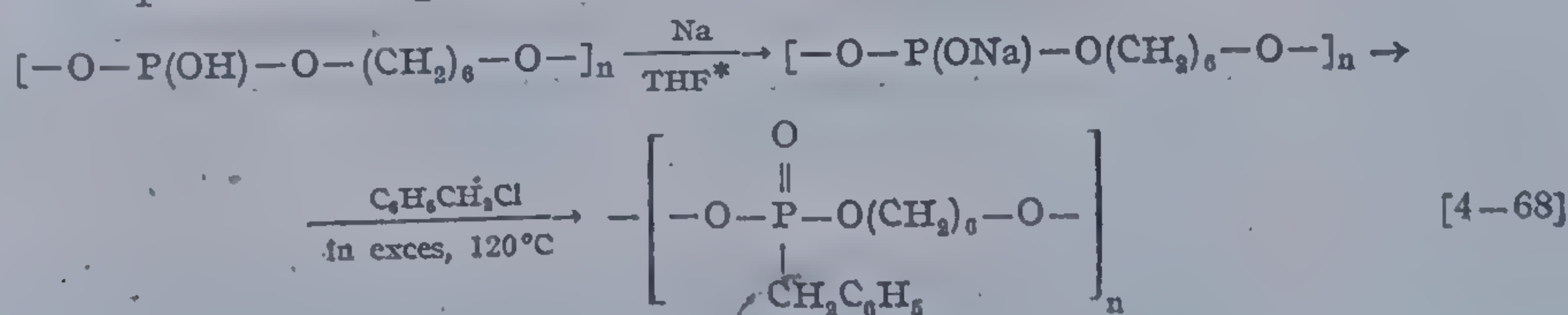


Înlocuirea legăturii C—P cu C—O—P în radicalul legat lateral la fosfor determină formarea polimerilor cu temperaturi coborîte de înmuiere. Dintre aceștia se menționează cei pe bază de hidrochinonă cu diferiți acizi ai fosforului (tabela 36) [319].

*Rășini poliesterice* cu proprietăți schimbătoare de ioni rezultă prin acțiunea esterului metilic al acidului bis-(*p*-carboxifenil)fosfinic asupra etilen- și dietilenglicolilor, prezentînd temperaturi de înmuiere de 231° sau 180C°. Structură acestui tip de polimeri este [320, 321]:



*Polifosfinatii* rezultă pe bază de *poli(alchilenfosfiți acizi)*. Astfel prin tratarea *poli(hexametilenfosfitului)* cu clorură de benzil se produce o masă albă, elastică, insolubilă în solvenții organici obișnuiți și în apă. Reacția poate fi reprezentată prin [322]:



\* THF = tetrahidrofuran

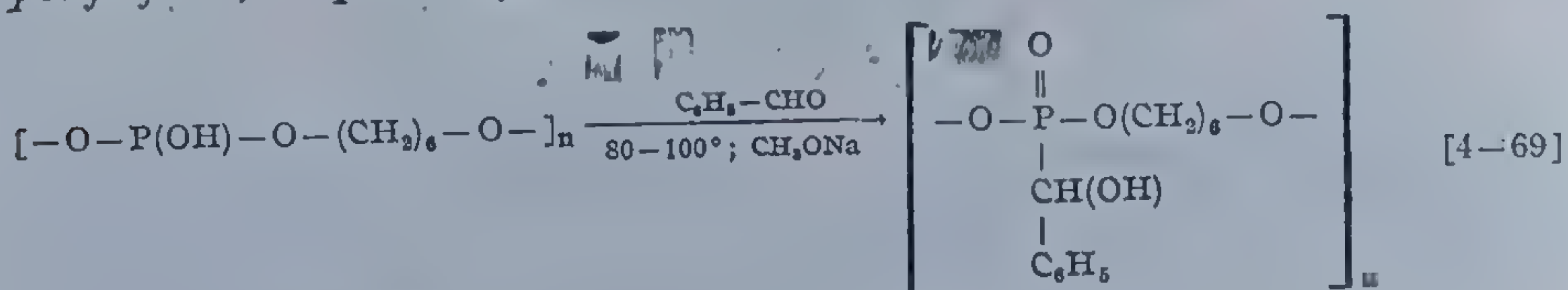


Tabela 36

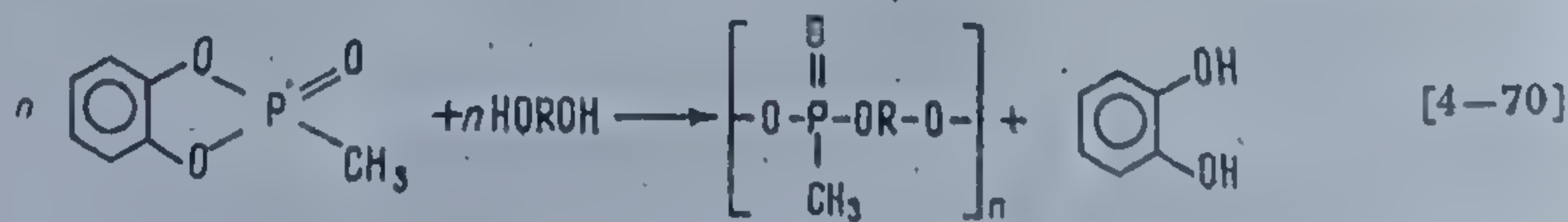
Cîteva caracteristici ale poliesterilor hidrochinoni cu diferiți acizi fosfinici [49]

| Acidul                 | Formula unității structurale | Proprietățile polimerilor |                   |                     |                      |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
|                        |                              | Temperatura °C:           |                   | $\eta_{rel}$        | Aspectul exterior    |
|                        |                              | înmuiere                  | formare a firelor |                     |                      |
| Metilfosfinic          |                              | 63-65                     | 73-74             | 0,10                | Fragil, transparent  |
| Fenilfosfinic          |                              | 83-85                     | 94-95             | 0,16                | Idem                 |
| Fenoxifosfinic         |                              | 50                        | —                 | Ins. în crezol      | Cauciucos            |
| p-Nitrofenoxifosfinic  |                              | 36-38                     | 41-42             | 0,05                | Rigid, maron deschis |
| p-Metoxifenoxifosfinic |                              | 35-38                     | —                 | Insolubil în crezol | Rigid, transparent   |

Prin tratarea poli(hexametilenfosfitului) cu benzaldehidă se formează polifosfinat, după reacția:

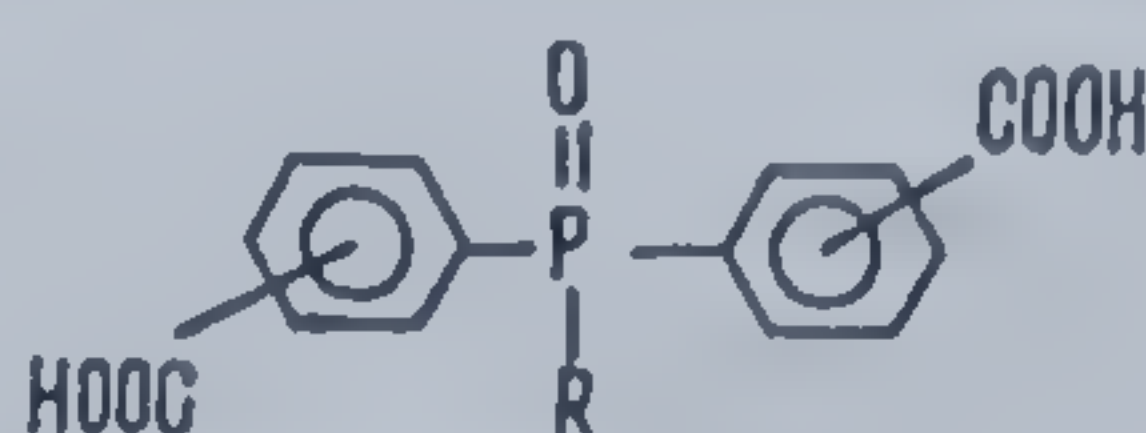


sau prin transesterificarea o-fenilenmetilfosfinatului cu dioli în prezența  $ZnCl_2$  [323]:





Pentru sinteza poliamidelor, conținând atomul de fosfor în catena de bază s-a propus utilizarea acizilor dicarbonici, cu structura [49]:



în care grupele carboxilice se găsesc în pozițiile 1,4 , 1,3 sau 1,2, iar R este un radical metil sau fenil.

Cîteva proprietăți ale poliamidelor obținute din acizi dicarbonici conținând fosfor și hexametildiamină sînt sistematizate în tabela 37.

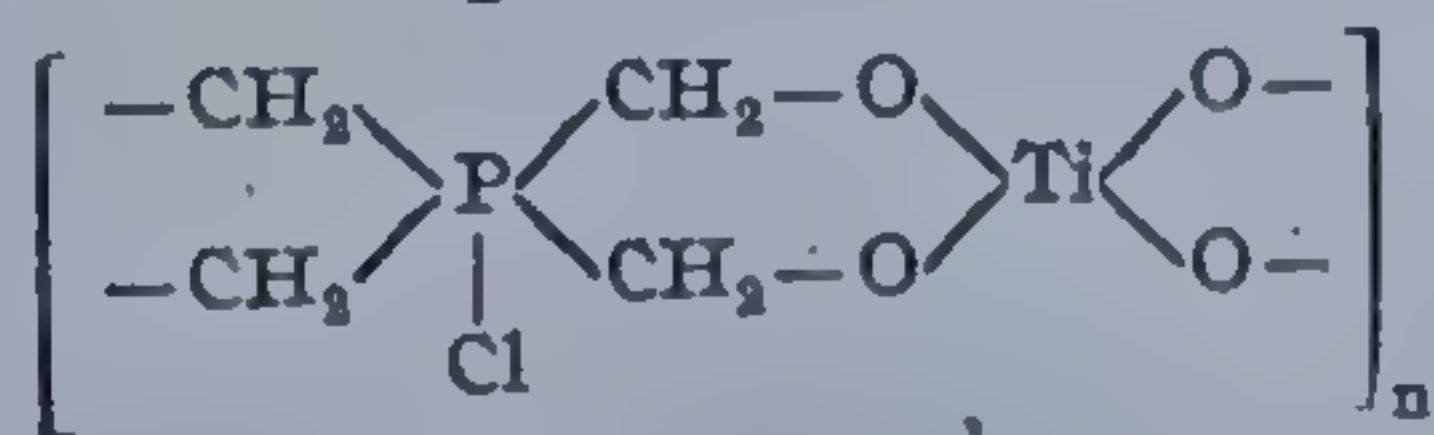
Tabela 37

Cîteva proprietăți ale poliamidelor obținute din acizi dicarbonici conținând fosfor și hexametildiamină [49]

| Acidul   | Temperatura, °C |                      | $\eta_{rel}$ la 20° |
|--|-----------------|----------------------|---------------------|
|  | de înmuiere     | de formare a firelor |                     |
| $p \text{ HOOC} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH } p$ | 190             | 230—231              | 0,42                |
| $p \text{ HOOC} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH } p$          | 182             | 202—205              | 0,32                |
| $m \text{ HOOC} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH } m$          | 134             | 170—172              | 0,36                |
| $\text{CH}_3\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-o)_2\text{O}$  | 122             | 142—144              | 0,18                |

Temperatura de înmuiere și formare a firelor la acest tip de poliamide este mai ridicată decît la cele pe bază de hexametildiamină și acizii difenilmetancarboxilici, fapt ce se explică prin polaritatea crescută a grupei  $\text{P}(\text{O})\text{R}$  față de cea metilenică.

Prin policondensarea *clorurii de tetrametilfosfoniu* cu cantități echimoleculare de *tetrabutiltitan* în prezența magneziului se formează un polimer conținând fosfor și titan corespunzător formulei generale [324]:



El se prezintă ca o rășină transparentă incoloră ce poate fi trecută în stare infuzibilă prin tratare cu etilendiamină.



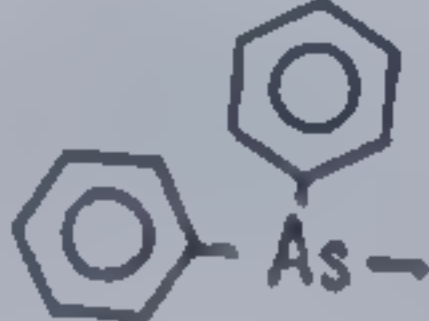
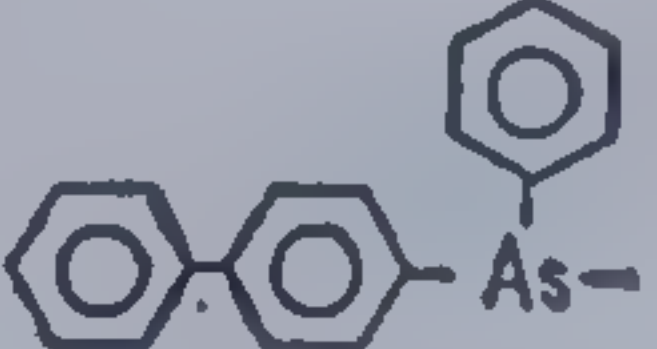
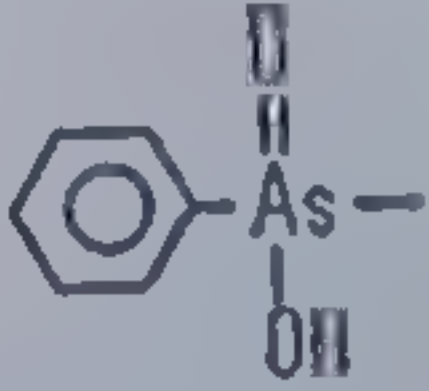
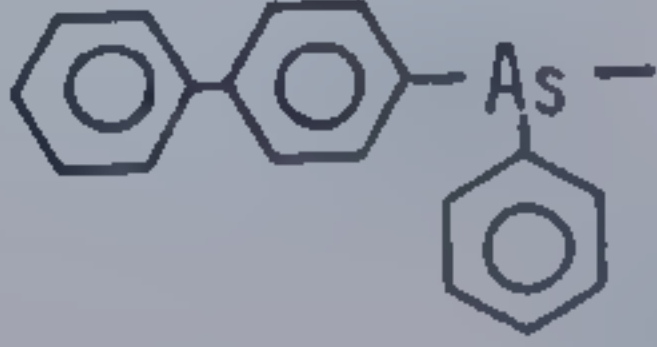
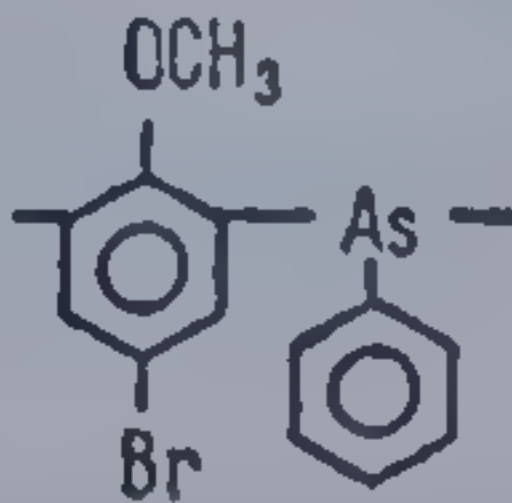
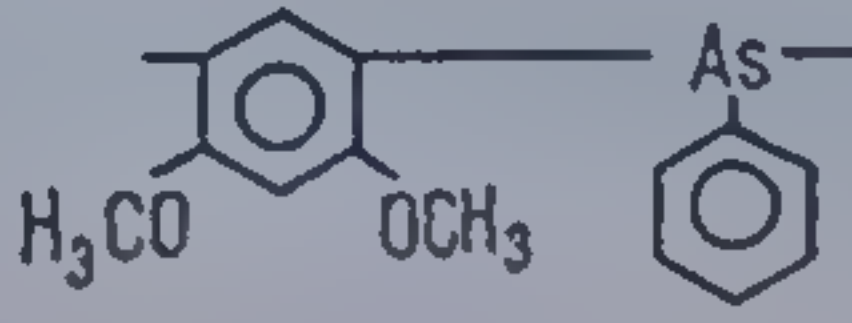
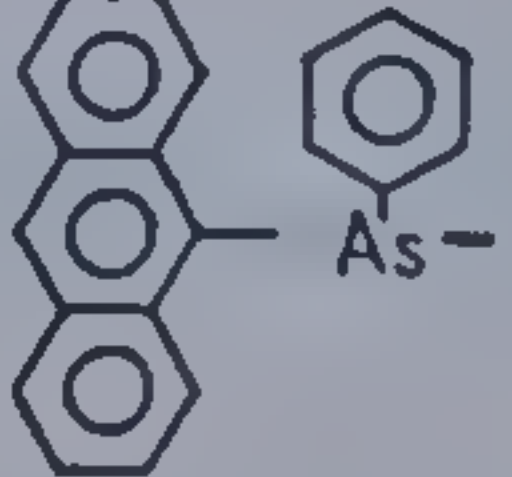
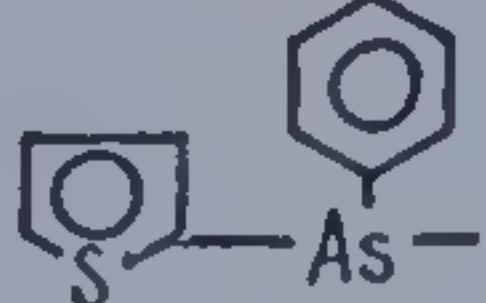
## 4.3.2. Polimerii arsenului și stibiului

Faptul că acești compuși macromoleculari sînt toxici și nu prezintă avantaje față de analogii lor cu celelalte metale ale grupei exclude posibilitatea utilizării lor industriale [13].

S-a sintetizat totuși o serie de polimeri conținînd aceste tipuri de legături, cîțiva sînt prezentați împreună cu unele proprietăți în tabela 38.

Tabela 38

Cîteva tipuri de polimeri conținînd arsen în lanțul de bază

| Polimerul   | Temperatura de<br>înmuiere<br>°C | Temperatura la<br>care începe pier-<br>derea în masă,<br>°C | Solubilitatea                           |
|---|----------------------------------|---|---|
|  | 400                              | 280   | în H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. |
|  | 400                              | 280   | Insolubil                               |
|  | 400                              | 60  | Soluții alcaline<br>apoase              |
|  | 180                              | 270   | Cloroform                               |
|  | 300                              | 310   | Cloroform                               |
|  | 220                              | 250   | Cloroform                               |
|  | 270                              | 100   | Cloroform                               |
|  | 90                               | 230   | Amestec benzen:<br>cloroform            |



Polimeri cu masă moleculară mică, au fost sintetizați și din categoria celor care conțin 3 tipuri de elemente în lanț, printre care menționăm:  $\text{As}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Sb}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{As}-\text{O}-\text{Sn}$  [325—327].

#### 4.4. POLIMERII SULFULUI, SELENIULUI ȘI TELURULUI

##### 4.4.1. Polimerii sulfului

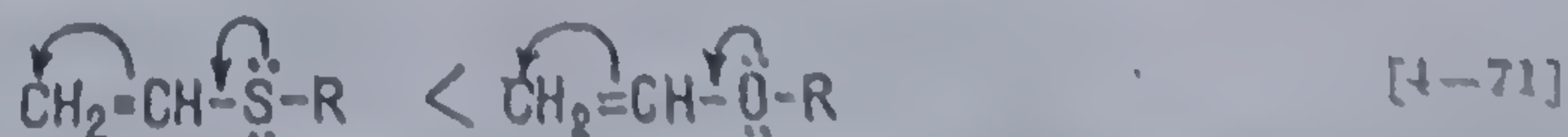
Printre combinațiile sulfoorganice se cunosc o serie de monomeri polimerizabili care se pot transforma în produse cu proprietăți prețioase. Până în prezent se citează trei direcții principale de utilizare a acestor compuși macromoleculari, care de altfel stimulează și dirijează sinteza lor chimică.

Prima este sinteza prin polimerizare și copolimerizare a combinațiilor reprezentând analogi ai unor monomeri sulfuroși de natura eterilor vinilici, esterilor acrilici și metacrilici urmărind în principal înlocuirea atomului de oxigen cu atomul de sulf.

O a doua direcție de studiu privește metode de introducere a grupelor conținând sulf în macromoleculele unor polimeri clasici cum ar fi polistirenul, poli(clorura de vinil) în scopul modificării proprietăților acestora.

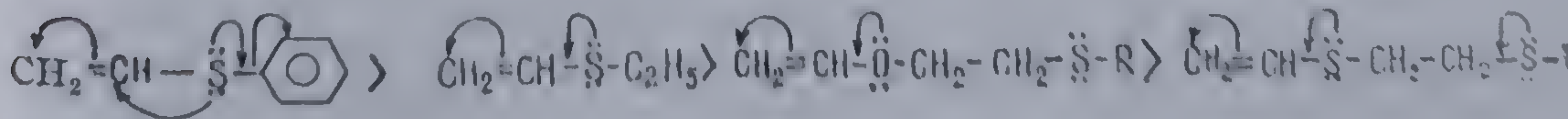
În sfârșit a treia cale vizează combinațiile heterocatenare, cu sulf. Interes deosebit prezintă studiile referitoare la obținerea polimerilor termostabili cu sulf în catenă, alături de sulf sub formă de grupe sulfurice sau sulfonice la nuclee fenilice.

*Polimerii vinilalchilsulfurici* se caracterizează prin coexistența grupării vinilice și a atomului de sulf. Mai bine studiați în această categorie sînt *polimerii sulfurilor vinilice  $\alpha$ ,  $\beta$  nesaturate* [328—330]. Polimerizarea acestor sulfuri s-a realizat atît pe cale radicalică cu inițiatori specifici, cît și pe cale ionică. Catalizatori de tip cationic, de natura  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{SnCl}_2$ , care favorizează polimerizarea cu un bun randament a esterilor *alchilvinilici*, manifestă inerție în cazul *vinilalchilsulfurilor*, pentru polimerizarea cărora este nevoie de cantități importante de catalizatori și durate îndelungate de reacție. Se consideră că o asemenea inerție s-ar datora caracterului nucleofil mai redus al dublei legături vinilice din combinațiile disulfurice, comparativ cu analogii lor cu oxigen și formării la atomul de sulf a unor *complecși de tip donor-acceptor*, relativ mai stabili:



Tendința de polimerizare a monomerilor de acest tip, permite dispunerea lor în următoarea serie:

[4-72]  
[4-73]





Mecanismul polimerizării ionice a *esterilor tionilici* în prezența catalizatorilor de bor (*clerați ai trifluorurii de bor*) decurge sub acțiunea promotorilor formați în prezența urmelor de umiditate.

Polimerizarea pe cale radicalică a acestor monomeri decurge cu viteze crescute comparativ cu polimerizarea cationică.

Legături duble deosebit de active prezintă *vinilalchilsulfonele*, dar polimerizarea acestora este puțin cercetată. Se cunosc însă o serie de copolimeri cu proprietăți valoroase. Astfel cei pe bază de *alchil* și *aril izopropenilsulfone*, de tipul  $\text{RSO}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , cu compuși conținând legătura  $-\text{C}=\text{C}-$  (acetat de vinil, metacrilat de metil, stiren, acrilonitril, clorură de vinil, etc.) se utilizează ca folii rezistente, pelicule, compoziții de presare [331].

Polimerii și copolimerii *aminoarilvinilsulfonelor* își găsesc aplicații în domeniul coloranților macromoleculari, căci conțin un număr considerabil de grupe aminice, capabile de diazotare [332].

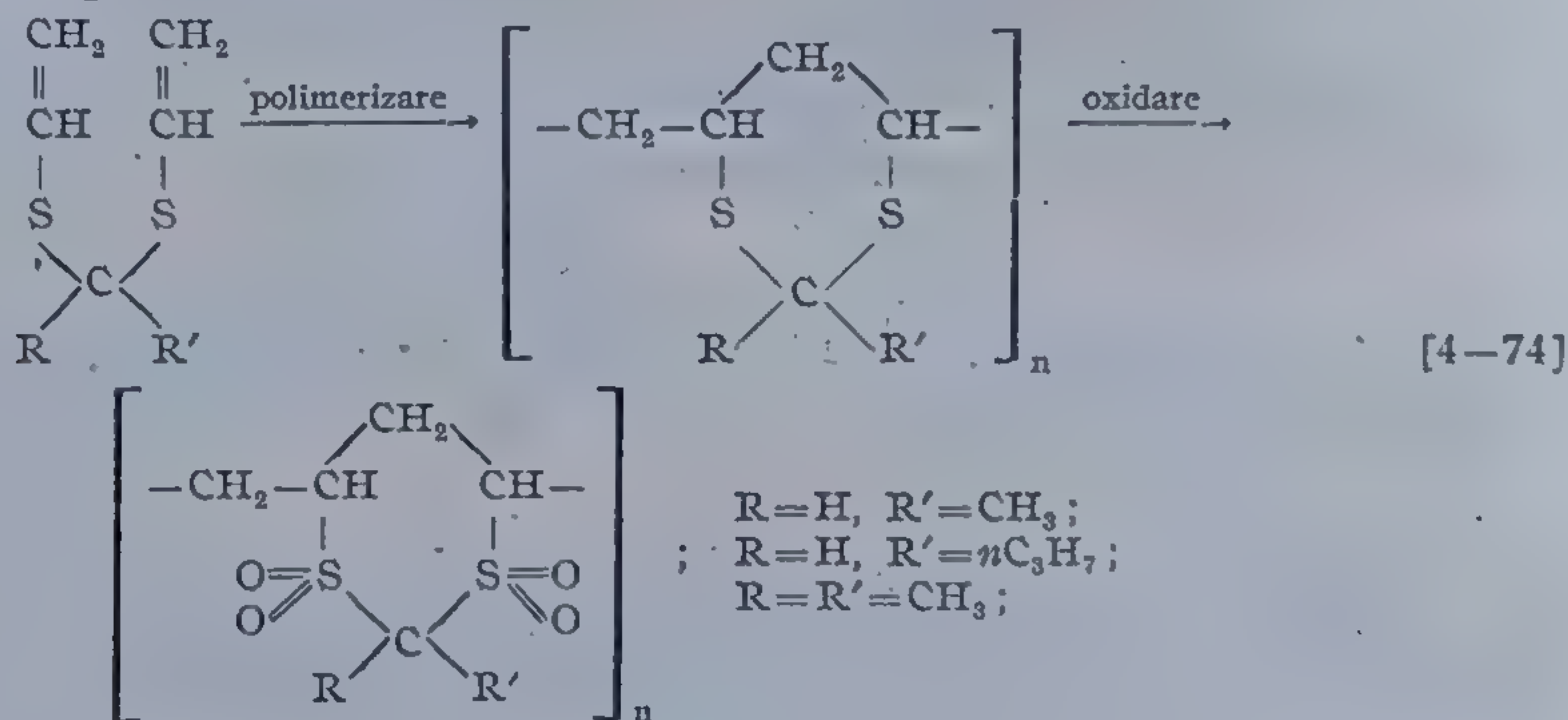
Polimeri conținând legătura  $\text{S}-\text{C}$  rezultă și prin polimerizarea tioacrilatilor și tiometacrilatilor; proprietățile lor sînt cuprinse în tabela 39.

Tabela 39

Tipuri de homopolimeri ai esterilor acizilor tio- și metacrilice și valoarea temperaturii lor de topire [49]

| Radicalul grupei esterice | Tioacrilatul | Metacrilatul | Tiometacrilatul |
|---------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Metil                     | —            | 144          | 152             |
| Etil                      | —            | 65           | 127             |
| Izopropil                 | —            | 95           | 140             |
| <i>t</i> -butil           | 98           | —            | 193             |
| Fenil                     | 101          | 152          | 169             |
| 4-clorfenil               | —            | 154          | 172             |
| Pentaclorfenil            | —            | 250          | 250             |

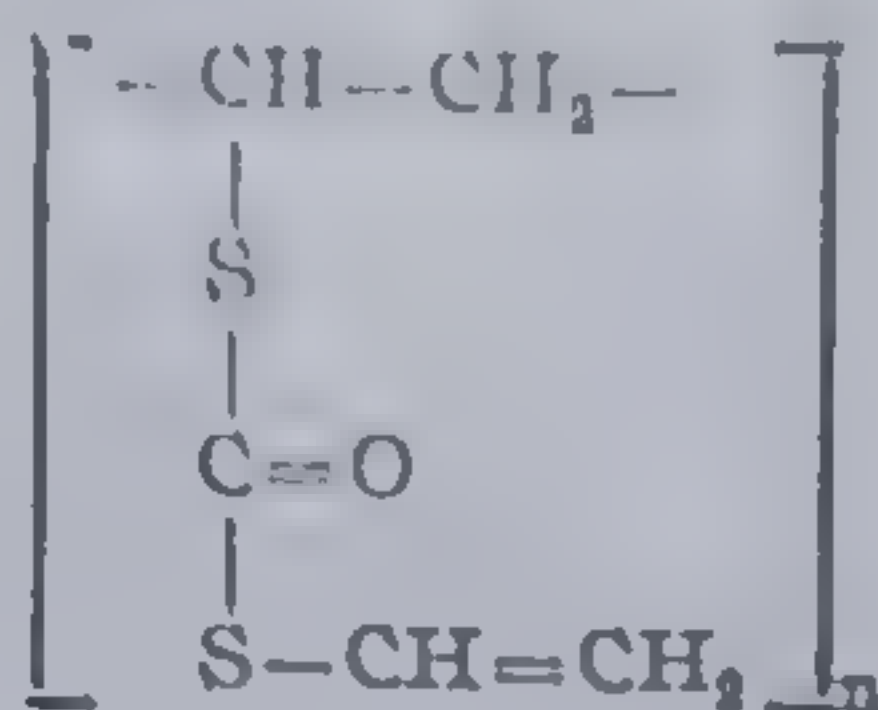
*Divinilmercaptanii* și *divinilmercaptolii* polimerizează după un mecanism *inter-intramolecular* conducînd la formarea ciclurilor de-a lungul lanțului. Oxidarea acestor compuși cu apă oxigenată conduce la *sulfone* solubile și fuzibile [333].





În alte condiții [334] divinilmercaptanii și divinilmercaptolii furnizează prin polimerizarea radicalică elastomeri.

C. G. Overberger a arătat că esterul SS' divinilic al acidului ditiocarbonic  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CO}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$  formează în funcție de condițiile polimerizării produse de diferite structuri și proprietăți [335]. Partea solubilă a polimerilor săi, corespunde următoarei structuri:



Conducând polimerizarea esterului divinilic în soluție, conținutul în polimer solubil crește. El conține în aceste condiții cicluri de etilenditiocarbonat legate prin punți etilenice, iar mecanismul polimerizării este cel *intra-inter-molecular*.

În ultimul timp reține atenția sinteza polimerilor din derivații acidului vinilsulfuric, mai ales a vinilsulfofluorurii și vinilsulfoclorurii. Asemenea polimeri conțin grupe funcționale, dotate cu o deosebită reactivitate, permițând numeroase transformări polimer-analoge. Aceste reacții sînt importante cînd se impune obținerea combinațiilor macromoleculare ale căror monomeri nu sînt cunoscuți sau prezintă capacități de polimerizare extrem de reduse.

W. Kern și colab. săi au obținut vinilsulfonamide polimere utilizînd poli(sulfoclorură de vinil) sau poli(sulfofluorură de vinil) [336,337]. Cîteva date cu privire la polimerizarea acestor derivați sînt cuprinse în tabela 40.

Tabela 40

Transformarea poli(sulfofluorurilor (clorurilor) de vinil) prin reacții cu aminele

| Amina                       | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{SO}_2\text{F} \end{array}$ |                                 | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$ |                                 |
|-----------------------------|--|---------------------------------|---|---------------------------------|
|                             | Temperatura<br>°C  | Gradul de substituție, mol<br>% | Temperatura<br>°C   | Gradul de substituție, mol<br>% |
| Amoniac                     | 60   | 55                              | 20  | 73                              |
| n-Hexilamina                | —  | —                               | 20  | 98                              |
| Dietilamina                 | 45   | 45                              | —   | —                               |
| Anilina                     | 55   | 81                              | —   | —                               |
| p-Pentilendiamina           | 65   | 33                              | 20  | 94                              |
| N-Dimetil-p-pentilendiamina | 20   | 46                              | —   | —                               |
| p-Pentilendiamina           | —  | —                               | 20  | 14                              |
| β-naftilamina               | —  | —                               | 20  | 55                              |
| α-aminopiridina             | —  | —                               | 20  | 42                              |

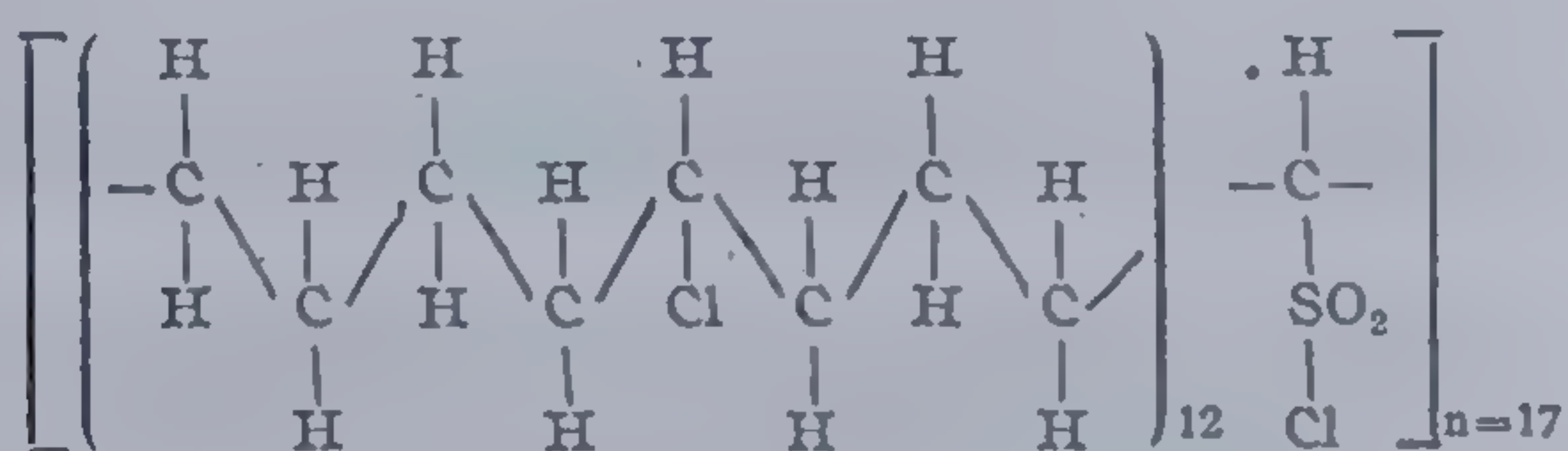


În ultimii ani s-au pus la punct metode pentru introducerea funcțiunilor cu sulf în macromoleculele polimerilor bine cunoscuți ca: polietilenă, polistiren, poli(clorură de vinil), cu scopul modificării proprietăților lor.

În cadrul poliolefinelor cea mai de perspectivă cale este modificarea prin sulfoclorurare; drept agent de sulfonare servește de obicei amestecul  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  sau clorura de sulfură în prezența catalizatorilor. Ulterior s-a pus la punct o metodă de iradiere cu radiații ale  $\text{Co}^{60}$  la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

Comparînd comportarea în acest proces a polietilenelor de presiune înaltă, medie sau joasă se constată că ultimele prezintă stabilitatea cea mai avansată la acțiunea acizilor, bazelor și solventilor organici [337, 338].

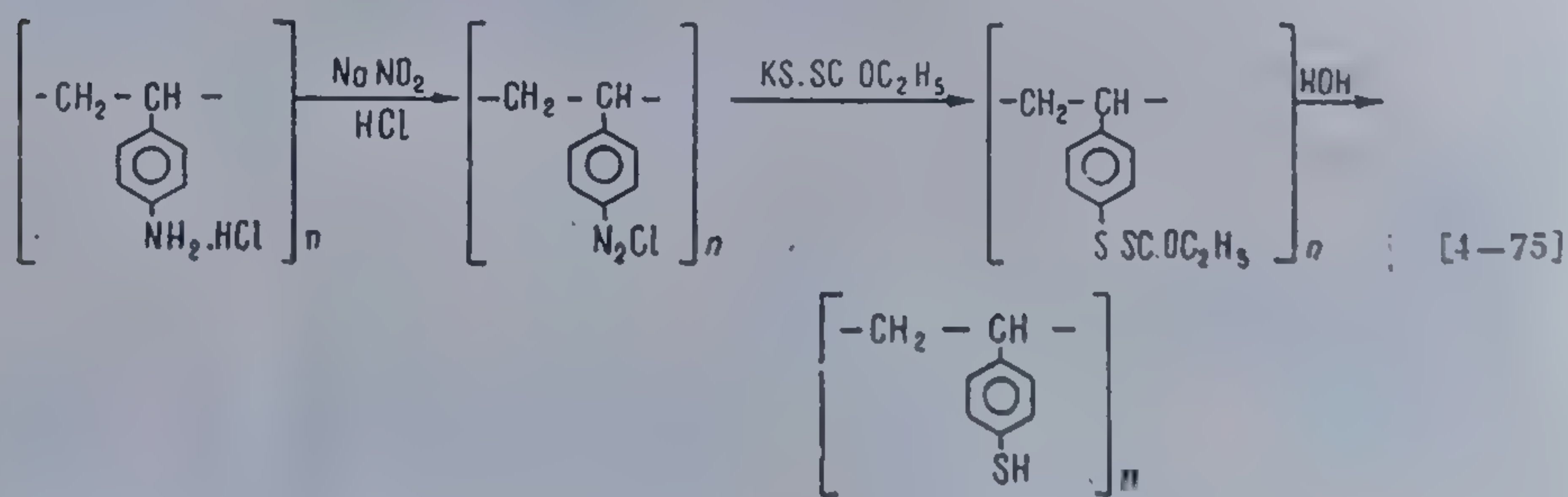
Structura unei *polietilene sulfurate* poate fi reprezentată astfel:



Deci la 7 atomi de carbon revine aproximativ un atom de clor și la 90 atomi de clor o *grupă clorsulfonică*.

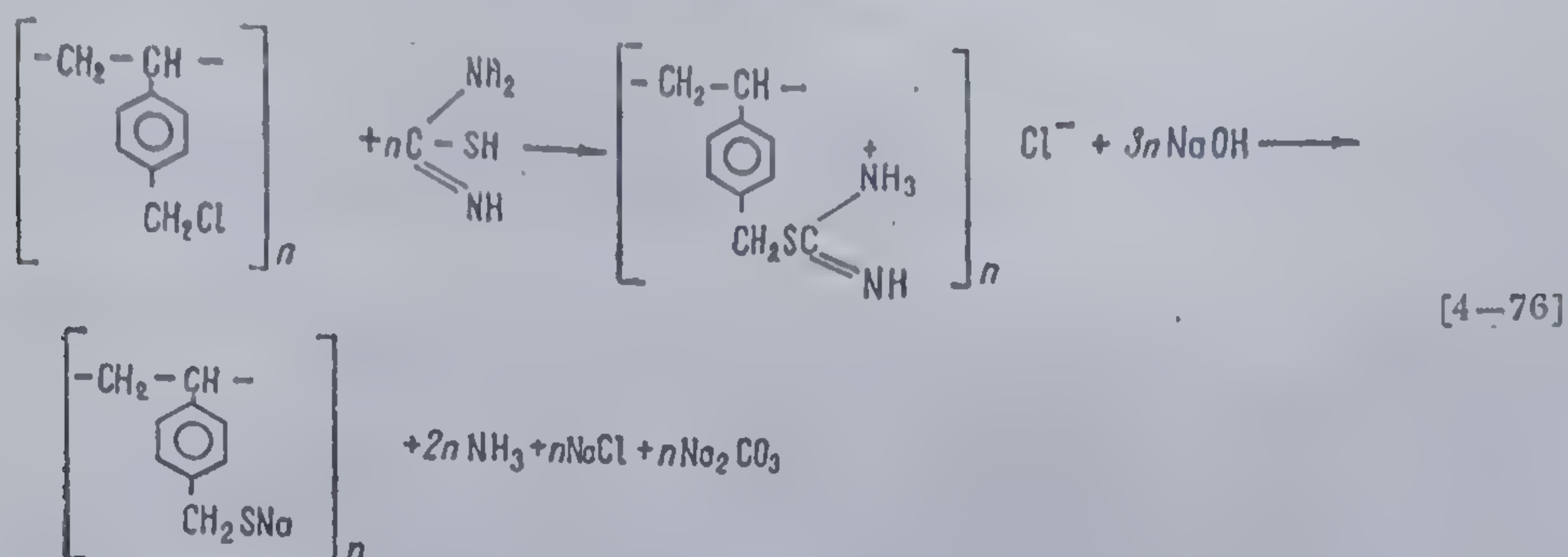
Interes practic și teoretic deosebit prezintă introducerea *grupelor tiolice* (sulfhidrice  $-\text{SH}$ ) sau *tionice* ( $=\text{S}$ ) în diferite macromolecule. Sinteza monomerilor vinilici de tip sulfhidric este foarte complicată de aceea polimerii care conțin aceste grupări se obțin numai prin transformarea unor compuși adecvați.

Mercaptanii macromoleculari sînt interesați întrucît participă la reacții oxido-reducătoare cu aplicații la rășini schimbătoare de ioni sau electroni. Astfel este cunoscută transformarea copolimerilor stirenului cu divinilbenzenul în derivați sulfhidrici prin aplicarea succesivă a operațiilor de nitrare, reducere, diazotare, și xantogenare [339]:

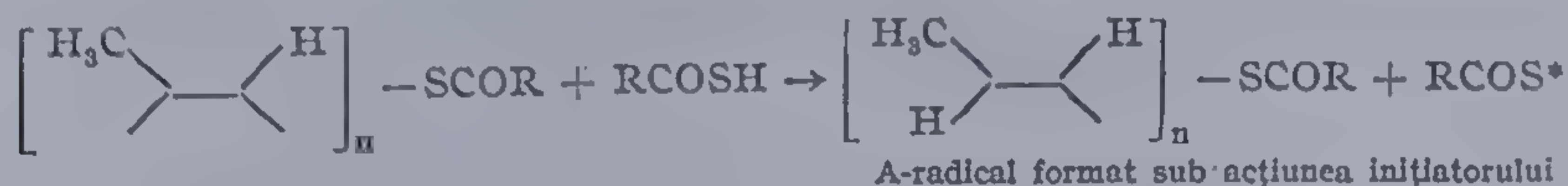
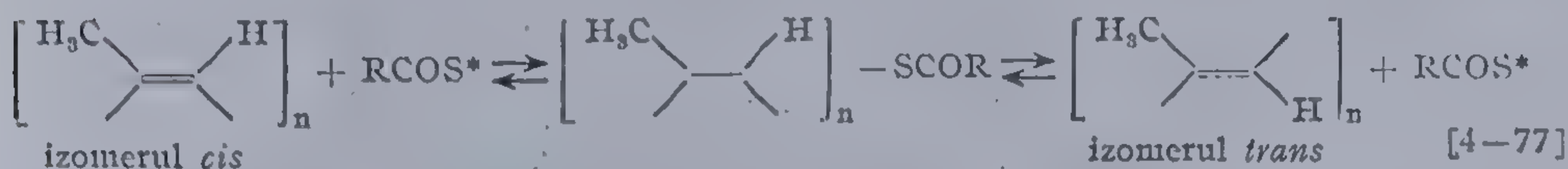




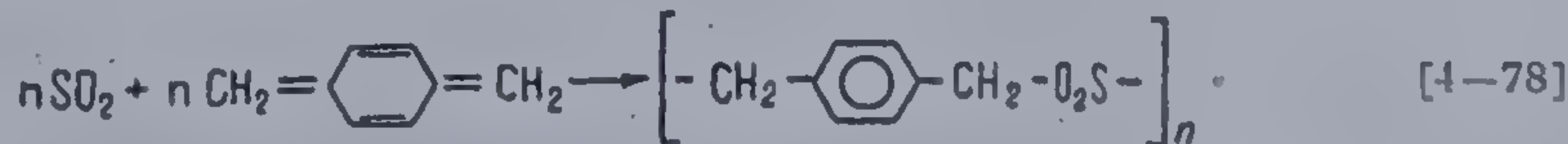
sau clormetilarea copolimerului, tratarea sa ulterioară cu tiouree urmată de hidroliza produsului final [339, 340]:



Foarte importantă este reacția de modificare a cauciucurilor. Acțiunea tioacizilor sau altor combinații ce conțin sulf se realizează în masă, în soluție sau în latexuri concentrate și în toate cazurile se remarcă pronunțate efecte de frânare a cristalizării în comparație cu cauciucul natural inițial. Încetinirea procesului de cristalizare prin această transformare se explică, în literatura de specialitate, prin izomerizări *cis-trans* provocate de acțiunea radicalilor formați prin scindarea atomului de hidrogen din grupa sulfhidrică a acidului sau tiolului [341-343]:



Dintre polimerii heterocatenari, cu legătura S—C în lanțul principal menționăm *polisulfonele* care rezultă prin copolimerizarea *chinondimetanilor* cu bioxidul de sulf [344, 345]:

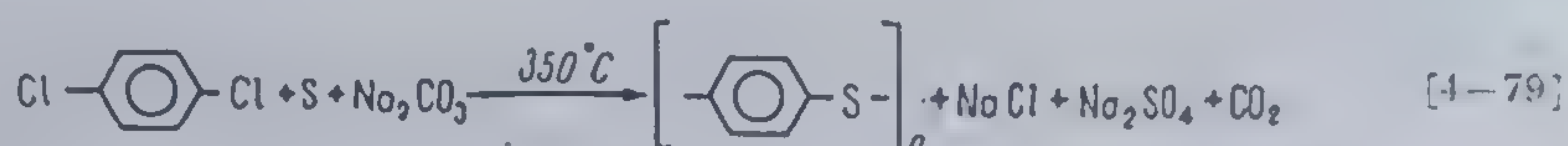


Drept derivați *chinonmetanici* se utilizează *p-chinondimetanul*, *1,4 nafto-chinondimetan*, *2-clor-* și *2 metil-p-chinondimetan*. Copolimerizarea se conduce la temperaturi coborâte cuprinse între  $-120$  până la  $+30^\circ\text{C}$ . Polimerii prezintă proprietăți de termostabilitate, electrice, abrazive, putând fi prelucrați prin turnare sau utilizați pentru acoperiri de protecție.

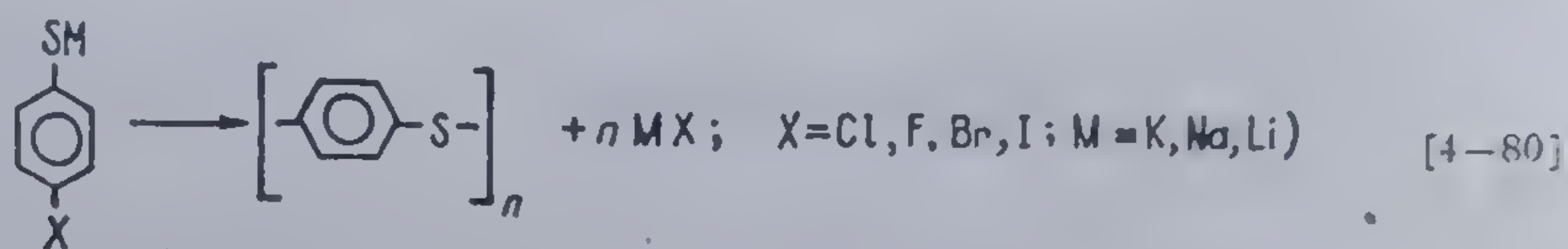


R. W. Lenz și colab. au sintetizat *politioeteri de tipul poli(fenilendisulfurilor)* pe două căi [347]:

— prin reacția *p*-diclorbenzenului cu sulfuri metalice în prezența sulfului și

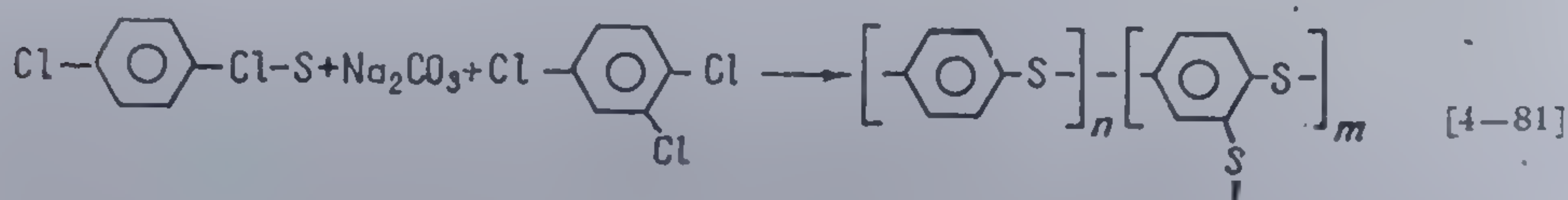


— prin policondensarea sărurilor alcaline ale *p*-galotiofenolilor [347, 348]:

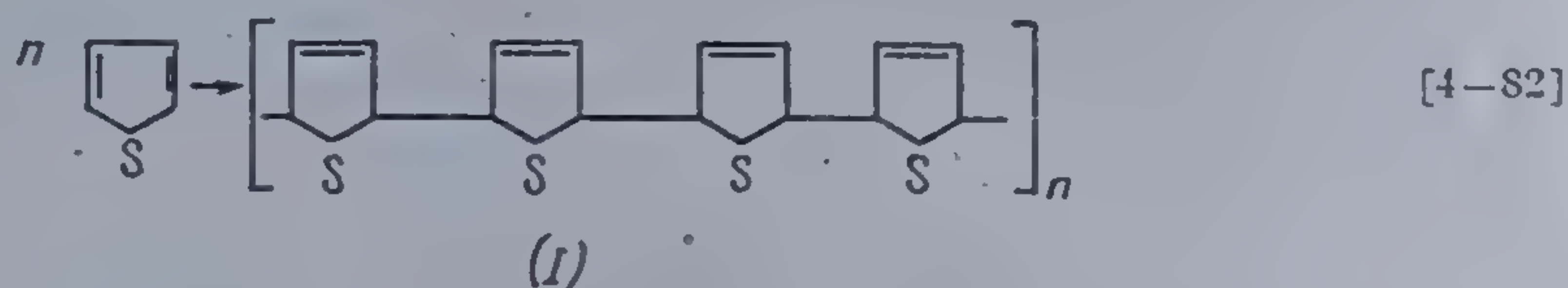


*Poli(fenilendisulfurile) liniare* (cu grad de polimerizare  $n=10$ ) sînt stabile pînă la  $400^\circ$  în aer și azot.

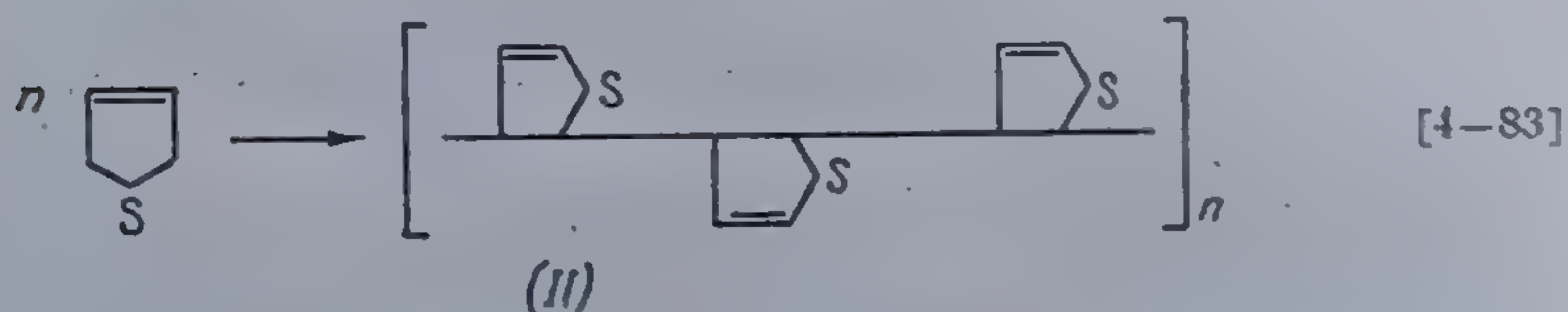
Asemănător se obțin structuri liniare sau reticulate din *p*-diclorbenzen și 1,3,4 triclörbenzen, produse manifestînd o deosebită termostabilitate pînă la  $400-500^\circ\text{C}$ :



Se mai cunosc polimeri cu structură ciclică, posedînd de pildă drept unitate structurală *tiofenul* capabil să se înlănțuie în două moduri:



sau



Mai probabilă se consideră structura (II).



## 4.4.2. Polimerii seleniului și telurului

Natura deosebit de toxică a polimerilor cu seleniu sau telur limitează aplicațiile lor. S-a specificat sinteza atât a polimerilor hetero- cât și homocatenari conținând Se și Te, dar aceștia nu oferă avantaje în plus în comparație cu analogii lor cu sulful.

## 4.5. POLIMERI CONȚININD METALE CE FORMEAZĂ ALCOXIZI ȘI CARBOXILAȚI [13]

Alcoxizii și carboxilații se întâlnesc frecvent ca intermediari în sinteza poli(metalosiloxanilor), cei mai obișnuiți fiind de tip  $M_n(OR)_n$  sau  $M_n(OCO)R^n$ .

Cînd numărul de coordinație crește prin polymerizare mai mult decît prin coordinare cu un alt ligand, tendința elementului este de a forma cele mai mici unități posibile, în care toți atomii metalici ating număr maxim de coordinație. Astfel alcoxizii tind să adopte structura macromoleculară ce conține un număr maxim de punți între atomii metalici adiacenți. Dacă ne referim la polymerul titanalcoxidic cea mai probabilă structură este cea reprezentată în figura 35.

Gradul de polymerizare al acestor compuși depinde de natura metalului și de existența ramificării în grupul alcoxil. Spre exemplu niobiul și tantalul nu pot depăși stadiul dimer (fig. 36), iar titanetoxidul, titanizopropiloxidul rămîn monomeri.

Cei mai mulți alcoxizi metalici sînt ușor hidrolizabili în exces de apă obținîndu-se hidroxidul metalic corespunzător și final oxidul metalului, viteza și gradul de realizare a acestui proces depinzînd hotărîtor de dimensiunile grupelor alchil. Hidroliza este limitată sau nu se produce atunci cînd aceste grupe au dimensiuni mari.

Siliciul și titanul nu formează legături stabile hidrolitic cu carbonul; la fel se comportă zirconiu și aluminiu.

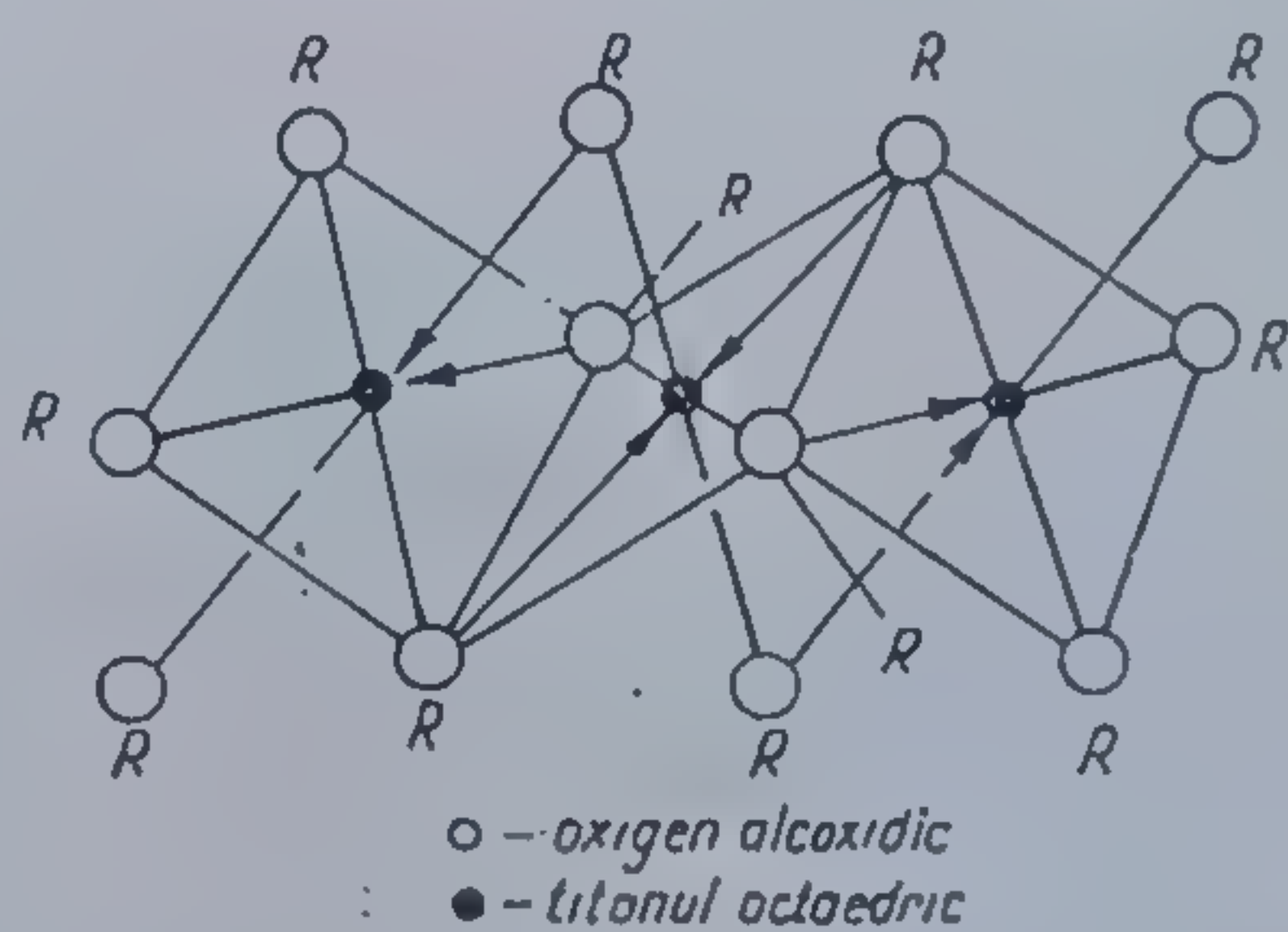


Fig. 35 Structura alcoxidului de titan trimer  $[Ti(OR)_4]_3$ ; R — radical alchil; [13]

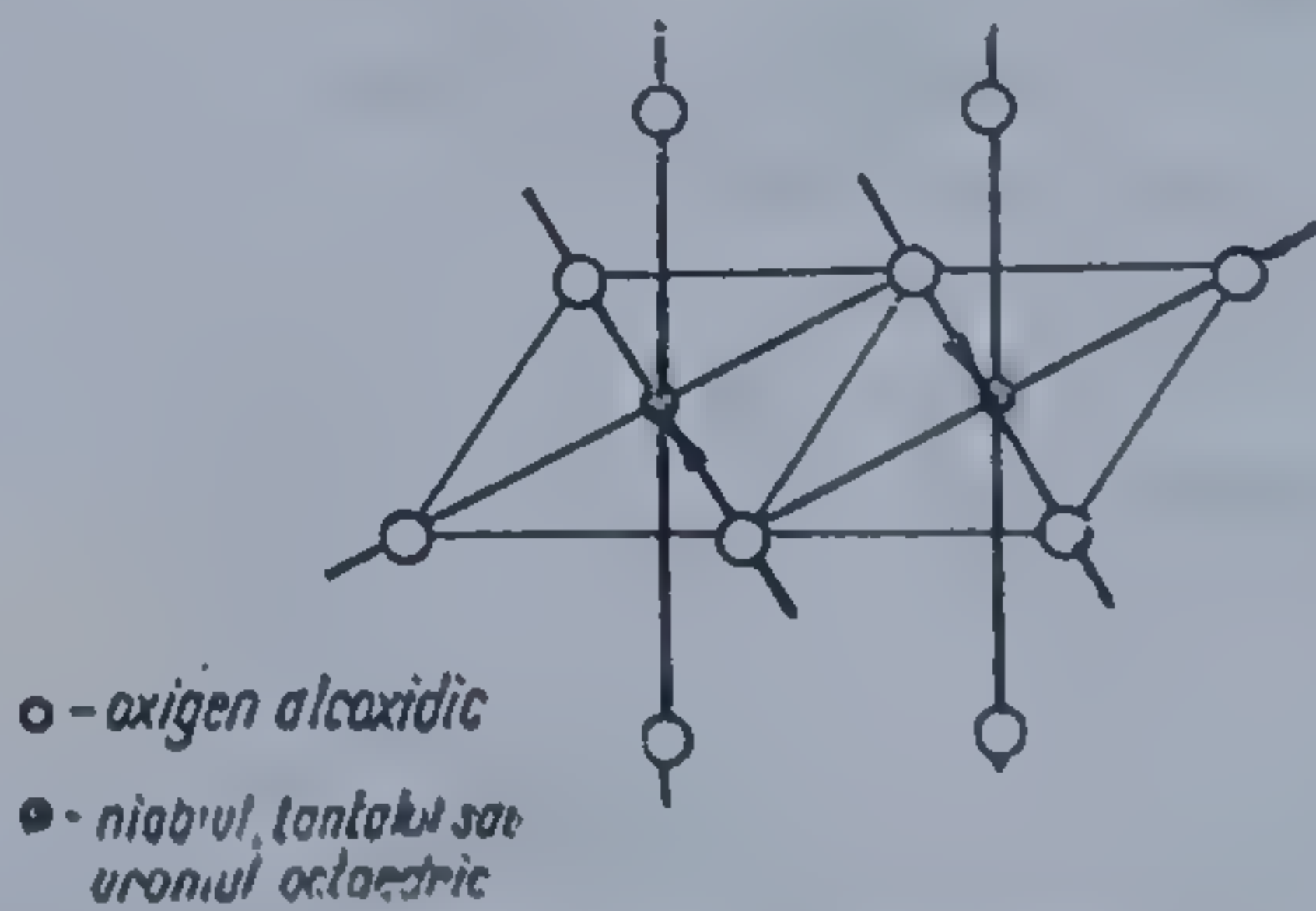


Fig. 36 Structura dimerului alcoxidic al niobiului, tantalului sau uraniului; R — radical alchil; [13]



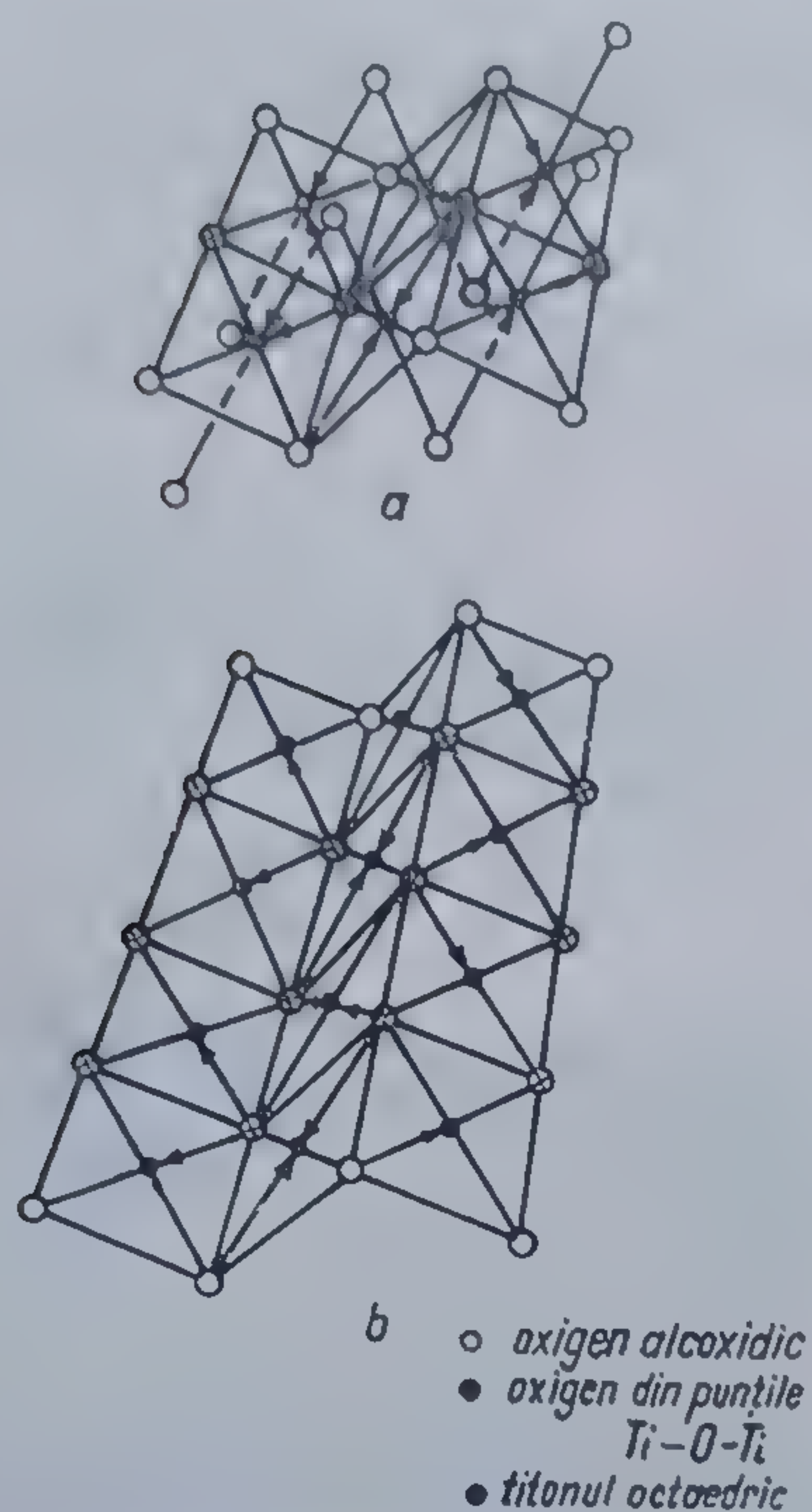


Fig. 37 Structurile derivaților metilici ai alcoxidului de titan corespunzător formulei generale



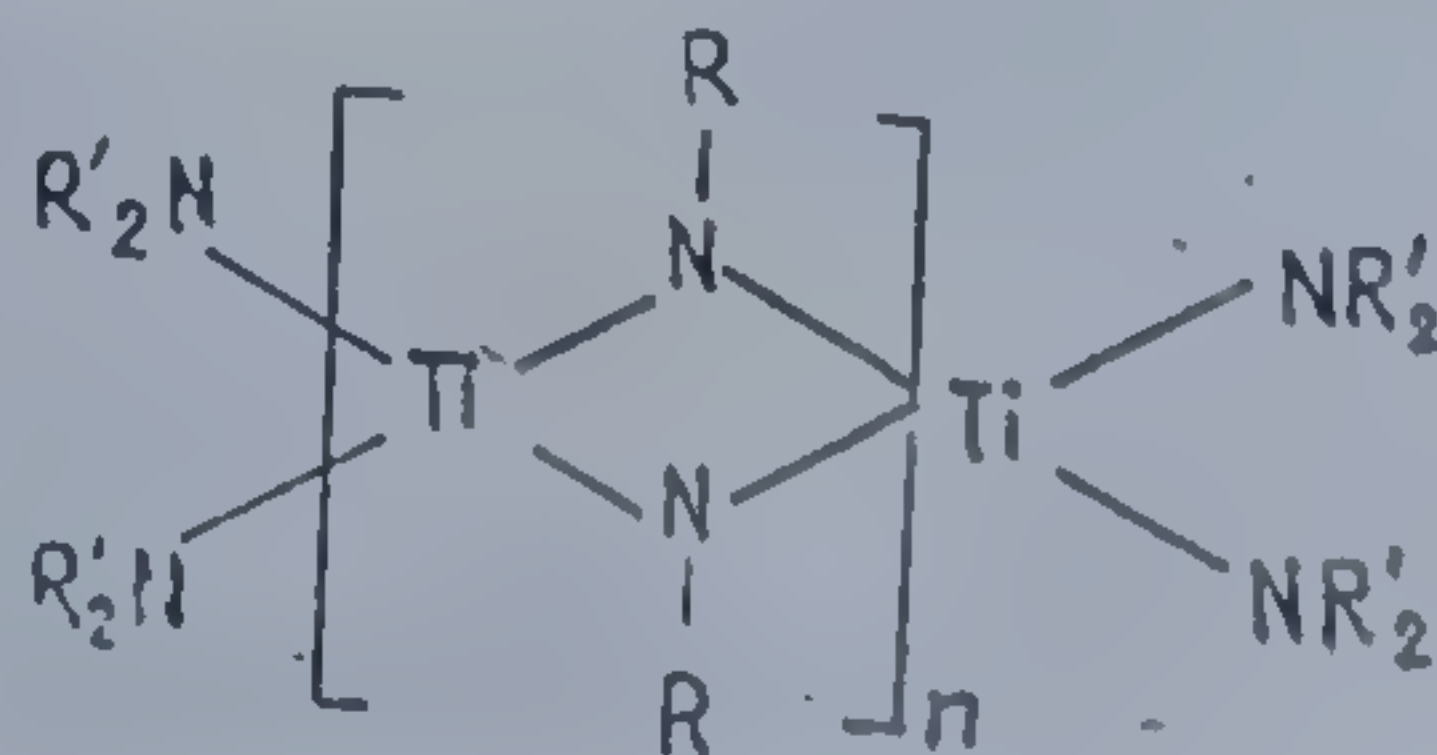
(a) —  $x = 1$ ; (b) —  $x = 3$ :

Pentru simplificare sînt reprezentați doar atomii de oxigen din lanțul de bază al polimerului [13]

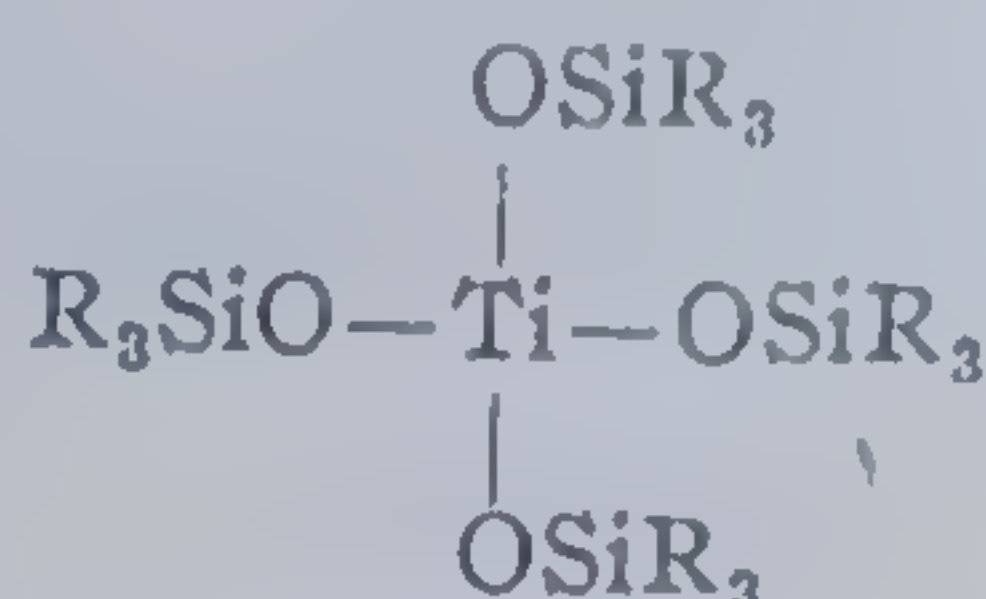
oxid. Viteza de hidroliză se reduce pe măsura creșterii gradului de polimerizare. Structuri mai stabile la hidroliză decît cele obținute prin policondensare pot rezulta prin chelatizare cu grupe alcoxi mai reactive:



D. C. Bradley și colab. [350] au preparat polimeri conținînd punți duble din legături Ti—N:



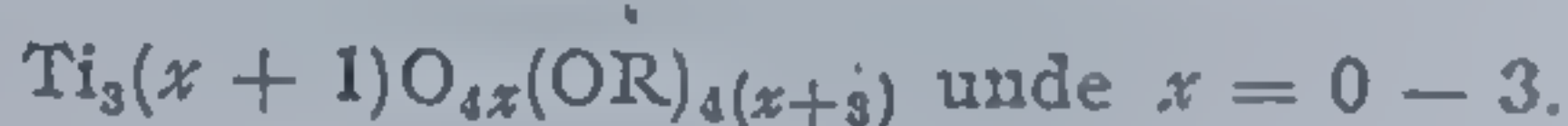
În timp ce etoxidul de titan hidrolizează rapid în apă, *tetrakis(trialchiltitanosiloxanul)* hidrolizează cu viteză relativ redusă. *Tetrakis(trifeniltitanosiloxanul)*



rezistă la atacul acidului clorhidric, la căld, și a hidroxidului de sodiu 0,1 n, iar derivații *trialchilsiloxi* se descompun la hexaalchil disiloxani prin tratare cu alcalii diluate.

Hidroliza *tetrakis(triaril-sau trialchiltitanosiloxanului)* în prezența catalizatorilor conduce la *poli(titanosiloxani)* cu masă moleculară mică. D. C. Bradley studiind aspectele teoretice ale hidrolizei și cele structurale ale alcoxizilor de titan formulează structura următoare:  $[\text{Ti}_3\text{O}_4(\text{OR})_4]$

Intermediarii formați în timpul condensării se caracterizează în general prin formula:



Cea mai simplă structură chimică în care  $x = 0$  se prezintă în figura 37.

Un polimer tipic de condensare, format din alcoxizi metalici, s-a separat sub forma unui film transparent de titanat, care pe măsura evaporării solventului devine fragil datorită trecerii titanului sub formă de bi-



Polimerii sînt similari celor de coordinație preparați prin *amonoliza* ionilor metalici, spre exemplu  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ , în prezență de amoniac lichid. Asemenea polimeri ai titanului se consideră de coordinație, datorită insolubilității lor în solvenți electronodonori de tipul dioxanului, piridinei sau acetonitrilului. Titanul fiind tetracoordinat compușii obținuți sufăr atacul apei, acizilor, bazelor, dar această comportare poate fi diminuată prin creșterea masei moleculare a radicalului alchil fixat la azot.



Polimerii sînt similari celor de coordinație preparați prin *amonoliza* ionilor metalici, spre exemplu  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ , în prezență de amoniac lichid. Asemenea polimeri ai titanului se consideră de coordinație, datorită insolubilității lor în solvenți electronodonori de tipul dioxanului, piridinei sau acetonitrilului. Titanul fiind tetracoordinat compușii obținuți sufăr atacul apei, acizilor, bazelor, dar această comportare poate fi diminuată prin creșterea masei moleculare a radicalului alchil fixat la azot.



Chimia polimerilor de coordinație este una dintre ramurile cele mai tinere și de perspectivă ale chimiei macromoleculare, ramură ce se găsește în plin progres. Obiectul său îl constituie compușii macromoleculari ce conțin de-a lungul lanțului atomi metalici uniți coordinativ cu grupări organice sau anorganice cu caracter electronodonor, denumite *liganzi*. Asemenea polimeri pot fi obținuți în special utilizând metalele tranziționale — elemente ale subgrupelor principale din sistemul periodic, a căror valență este inferioară numărului de coordinare.

Formarea polimerilor de coordinație nu trebuie confundată cu polimerizarea coordnată, care implică procesul coordinativ doar în etapa de creștere, fără a se materializa și în produsele finale.

G. T. Morgan și H. K. Drew, au propus în anul 1920, pentru compușii macromoleculari de coordinație denumirea de combinații chelatrice, termenul fiind de origine greacă „*chelat*” care înseamnă clește și sugerează modul de fixare al liganzilor la atomul central [351].

Pentru definirea grupelor electronodonoare, de la atomul central, în acest sistem de nomenclatură se folosește termenul de „*ligand chelatic*”, iar ciclurile formate drept rezultat al acestei uniri se numesc noduri chelatrice [351, 352], sau cicluri chelatrice [353].

În tabela 41 se prezintă câteva tipuri mai cunoscute de *noduri chelatrice*.

Pe de altă parte, știind că acești compuși fac parte din clasa mare a combinațiilor complexe — definite [353 — 359] ca structuri conținând central un atom înconjurat de ioni sau molecule denumite liganzi, ei se mai numesc *combinații macromoleculare intracomplexe*. Numeroși compuși anorganici cu formule empirice simple, în stare solidă, prezintă de fapt structură macromoleculară tocmai datorită coordinării. Pot fi citate nume-



Tabela 41

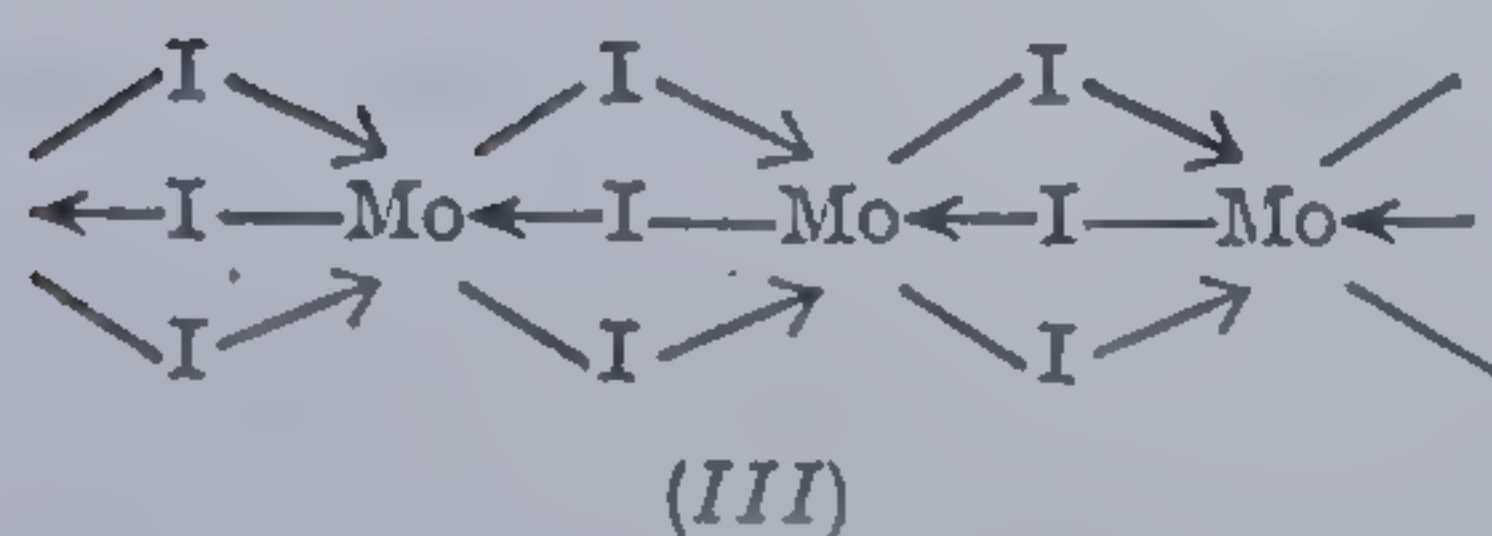
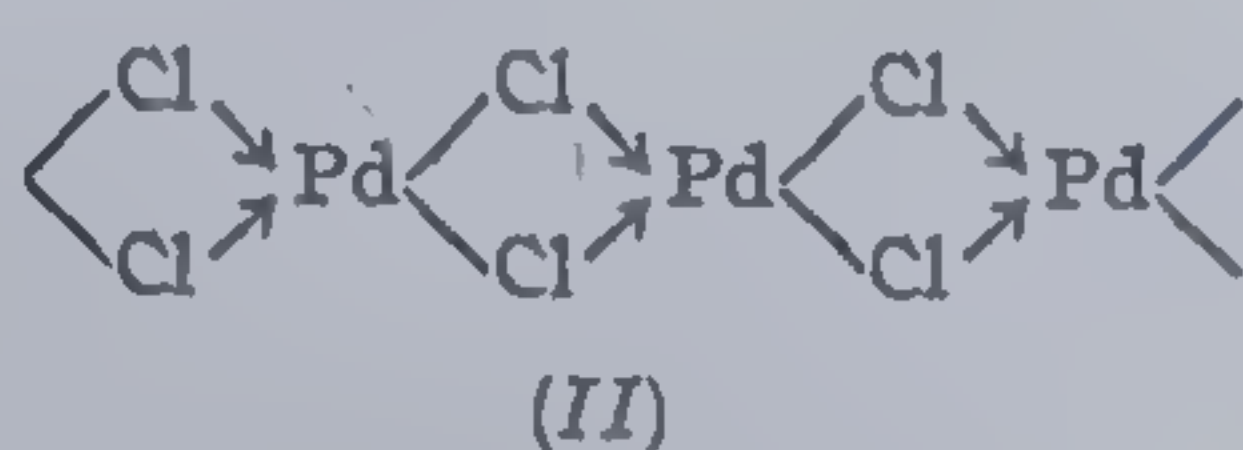
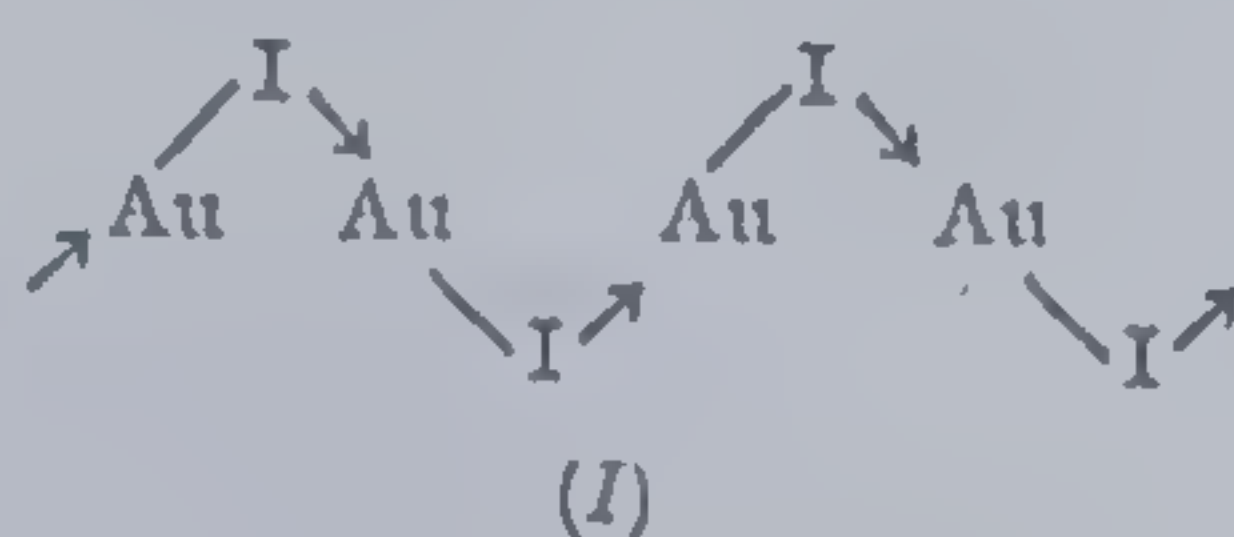
## Câteva tipuri de noduri (cheluri) chelatice [360]

| Capaci-<br>tatea de<br>coordi-<br>nare a<br>metali-<br>nii | Denumirea chelatului | Reprezentarea schematică a chelatului* | Exprimarea sche-<br>matică prescurtată<br>a chelatului |
|--|----------------------|--|--|
| 4  | bis-dioxa-chelat     |  | 2(O, O) — M  |
| 4  | bis-aza-oxa-chelat   |  | 2(N, O) — M  |
| 4  | bis-diaza-chelat     |  | 2(N, N) — M  |
| 4  | bis-ditia-chelat     |  | 2(S, S) — M  |
| 4  | bis-aza-tia-chelat   |  | 2(N, S) — M  |
| 6  | bis-tri-aza-chelat   |  | 2(N, N, N) — M   |
| 6  | tris-dioxa-chelat    |  | 3(O, O) — M  |
| 6  | tris-aza-oxa-chelat  |  | 3(N, O) — M  |

\* În anumite cazuri concrete exprimarea schematică mai poate fi încă simplificată prin notarea atomilor de N, O, S, prin puncte.

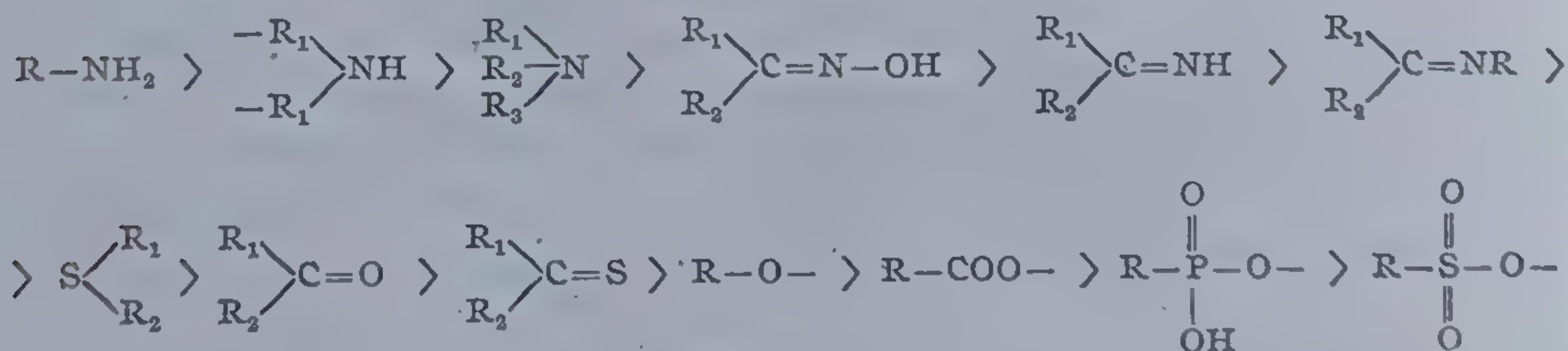


roase exemple, printre care: iodura de aur (I), clorura de paladiu (II), iodura de molibden (III) [361]:



În aceste structuri fiecare dintre ionii de halogen sînt considerați ca fiind legați odată covalent la metal și la următorul atom coordinativ-covalent (legăturile reprezentate prin săgeată). Lanțurile astfel formate sînt comparabile cu ale polimerilor organici liniari, dar proprietățile structurilor ce le conțin diferă esențial de ale acestora.

Combinațiile capabile să genereze complecși chelați conțin grupe puternic polarizate — *electronodonoare* și *electronoacceptoare*. Adesea ele intră în constituția unui lanț de conjugare care asigură deplasarea electronilor neîmperecheați în direcția atomului sau grupei mai electronegative. Ele se numesc, așa cum s-a arătat deja, *liganzi chelatici* sau *grupe chelatofoare* [362]. În funcție de capacitatea de a forma combinații complexe macromoleculare, o serie de substanțe conținînd grupări chelatofoare se pot dispune în ordinea:

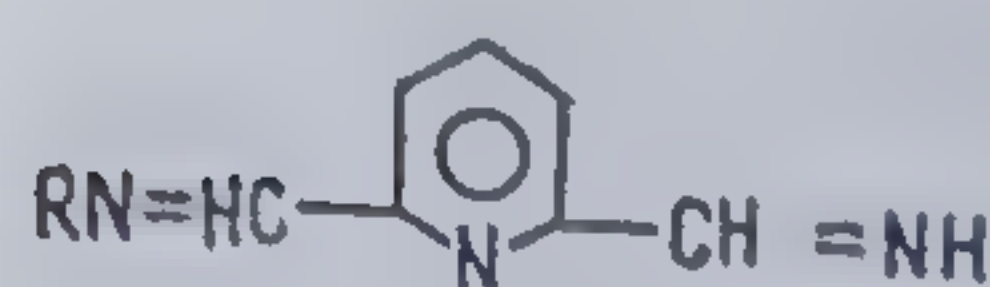


Aceste grupări în prezența ionilor electrofili, sau atomilor generează cicluri chelatrice a căror stabilitate crește, dacă sînt dispuse într-un lanț conjugat.

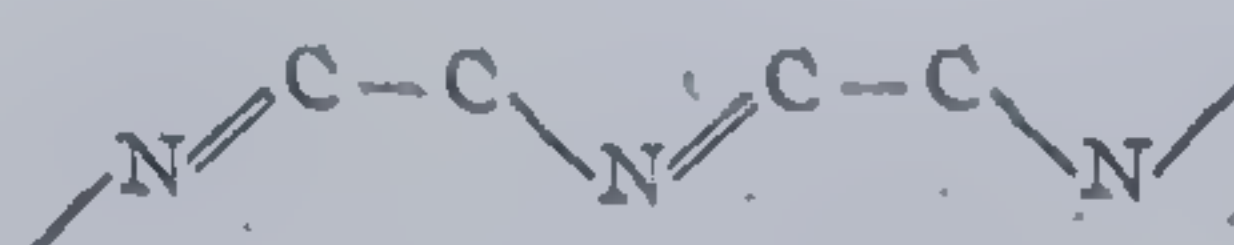
În unele cazuri gruparea chelatoforă poate conține mai mult de 2 atomi de carbon capabili să formeze cicluri chelatofoare cu atomi metalici. Atunci cînd conține 3 asemenea atomi de carbon, ligandul chelatic se numește



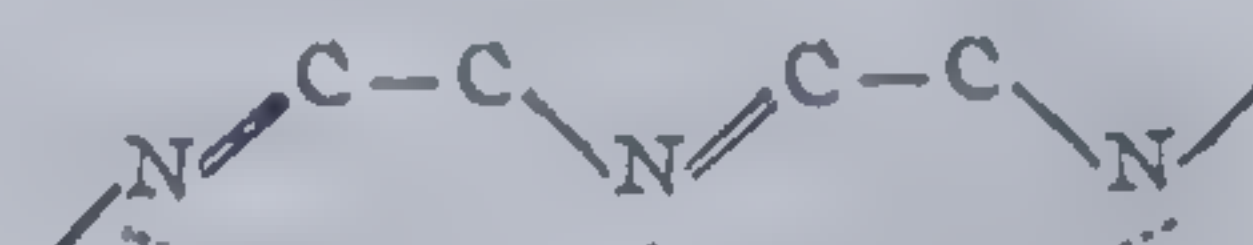
*tridentat, tetradentat* dacă se caracterizează prin 4 atomi de carbon capabili de complexare, etc. Astfel un *chelatofor tridentat* este:



molecula ce conține grupa chelatoforă



gruparea chelatoforă tridentată sau ligandul chelatofor



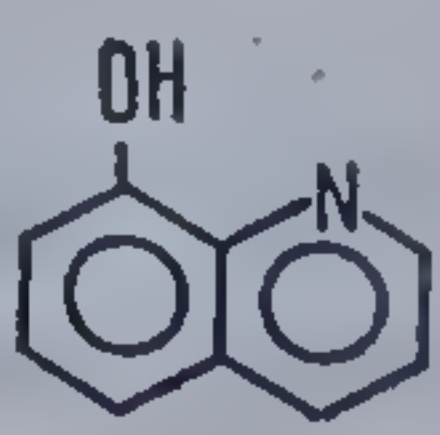
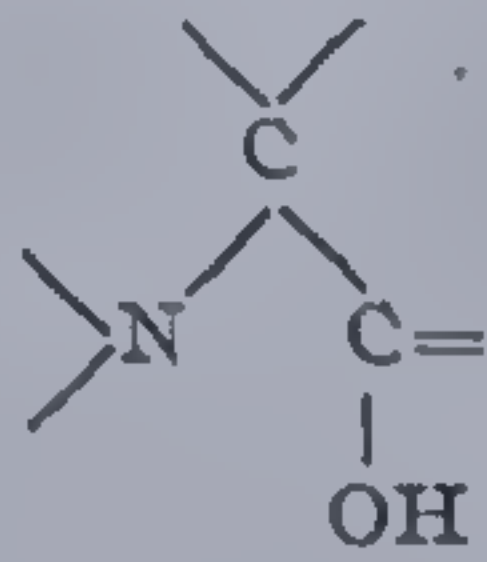
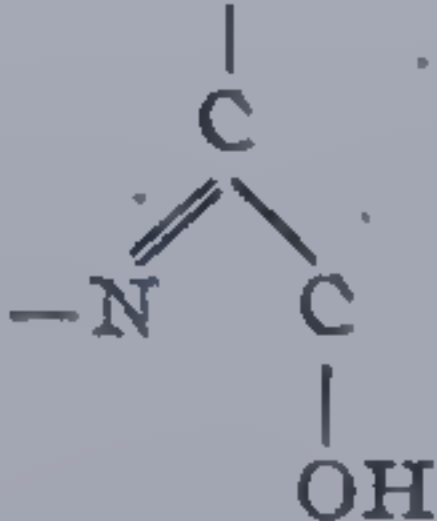
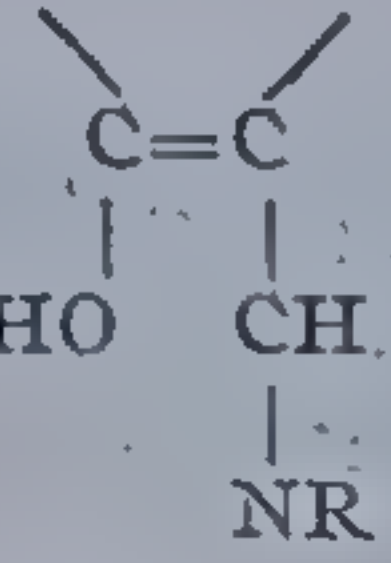
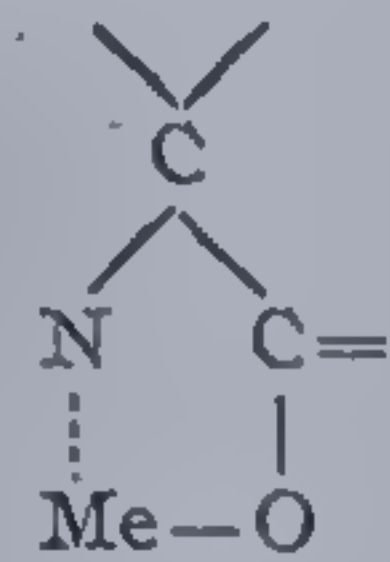
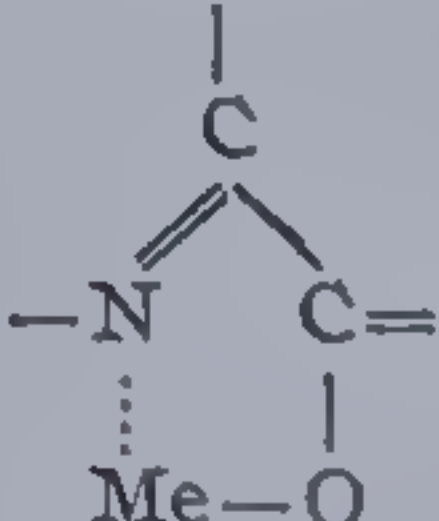
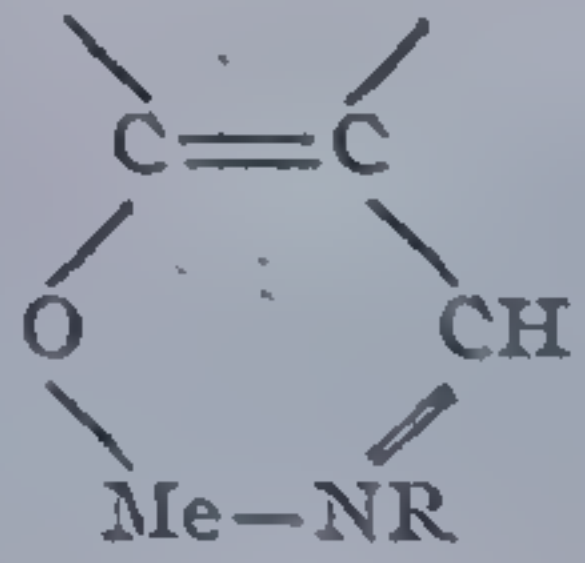
Fe

ciclul chelatic corespunzător

În tabela 42 se urmăresc încă câteva tipuri de grupe chelatofoare și ciclurile chelatice corespunzătoare, generate în prezența atomilor metalici.

Tabela 42

Tipuri de grupe chelatofoare și cicluri chelatice [362]

| Molecula inițială  | Grupa chelatoforă  | Ciclul chelatic   |
|--|--|---|
| $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br> | <br><br> | <br><br> |

Stabilitatea termică și chimică a ciclului chelatic este determinată de o serie de factori: structura și natura chimică a grupei chelatofoare, tensiunea ciclurilor, numărul acestora revenind ionului sau atomului dat, structura electronică a ionului sau atomului complexant.

În funcție de structura grupei chelatofoare rezultă polimeri chelați conținând 4—8 atomi în ciclu și uneori chiar mai mult. Cele mai stabile s-au dovedit ciclurile de 5 și 6 termeni. De obicei asemenea cicluri se pot forma prin

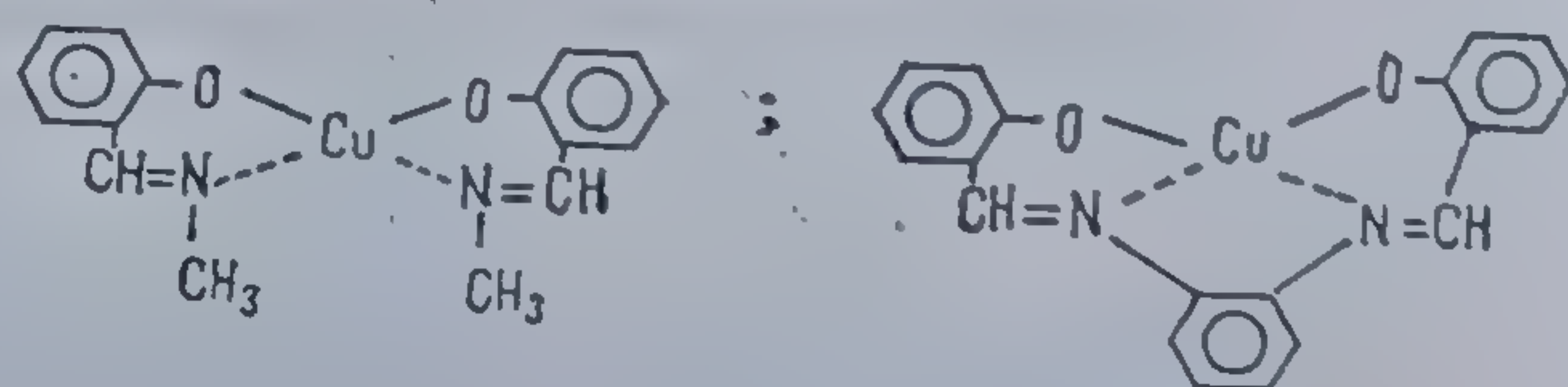


reacția ionilor metalici cu substanțe ca etilendiamină, dietilentriamina cu *o*-oxiacizi de tipul acidului salicilic și derivaților săi, cu  $\beta$  dicetone (acetil-acetonă), benzoilacetonă), 8-oxichinolină, 1-oxiantrachinonă, etc.

Din punctul de vedere al teoriei lui Bayer ciclurile cel mai puțin tensionate sînt cele de 5 termeni. Totuși atunci cînd în structura nodului chelatic se cuprind legături simple și duble în succesiune, cel mai stabil se manifestă ciclul cu 6 termeni întrucît favorizează exercitarea completă a efectului de conjugare.

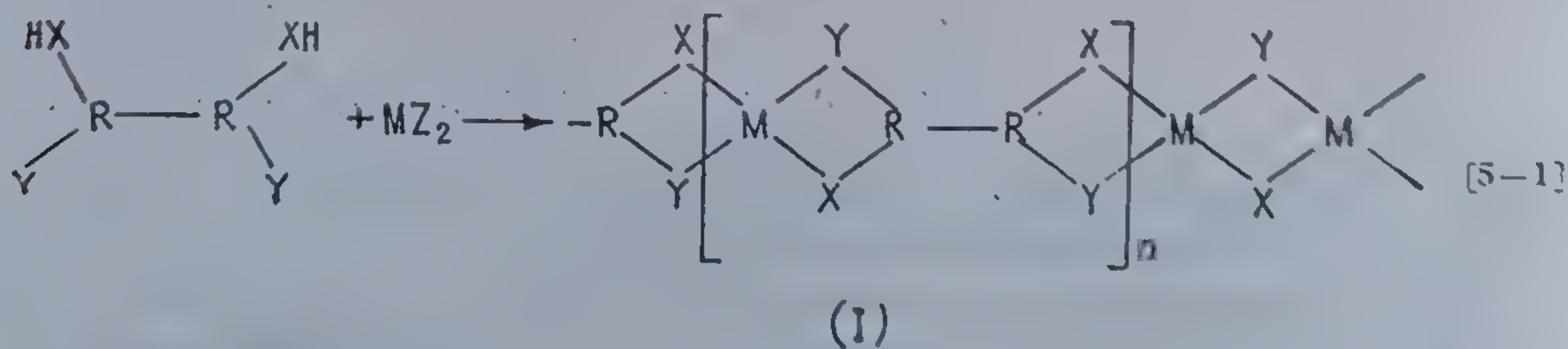
Scăderea energiei interne este cu atît mai importantă prin formarea structurilor ciclice cu cît apare un număr mai mare de noduri prin reacția chelatorului cu ionul sau atomul metalic. Această concepție este confirmată și de datele lui M. Calvin și H. R. Bailes [364] care arată că moleculele combinațiilor chelatice sînt cu atît mai stabile chimic și termic cu cît atomul central participă la formarea mai multor noduri chelatice.

Astfel valoarea potențialului de semiundă caracteristic unui produs cu trei cicluri chelatice este mult redusă comparativ cu a complexului analog format numai din două asemenea cicluri. Spre exemplu bazele Schiff obținute din aldehida salicilică și metilen — sau etilendiamină au valori ale acestui potențial de  $\pm 0,002-0,75$  eV respectiv:



## 5.1. TIPURI STRUCTURALE

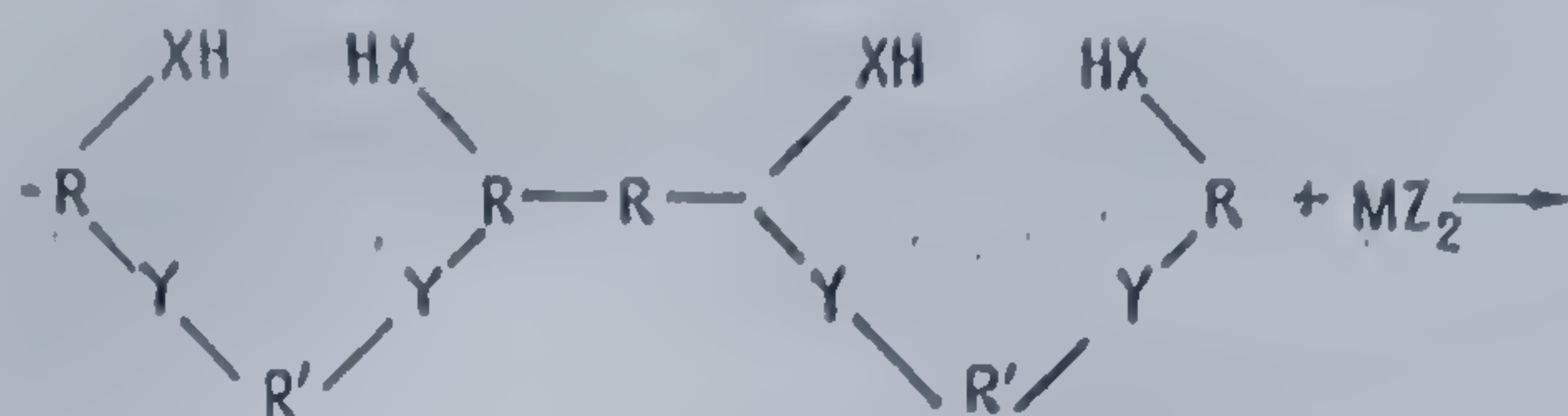
Un prim tip de polimeri chelați rezultă prin formarea legăturilor donor-acceptoare între metal și atomi, aparținînd moleculelor caracterizate prin cel puțin două perechi de grupări donoare:



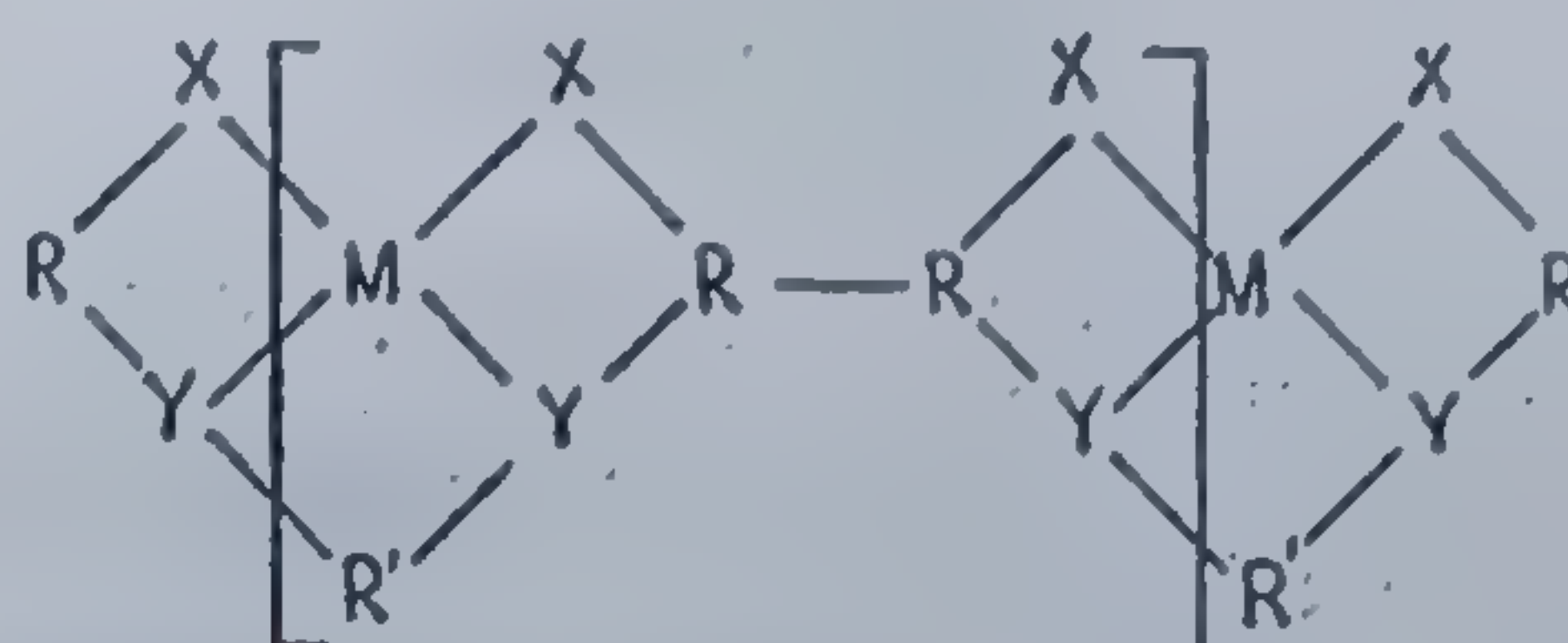
X, Y — grupe donoare;  
M — metal



Un al doilea tip se formează prin introducerea metalului pe o catenă macromoleculară preformată, ale cărei unități structurale trebuie să conțină cel puțin două perechi de grupări electrono-donoare:

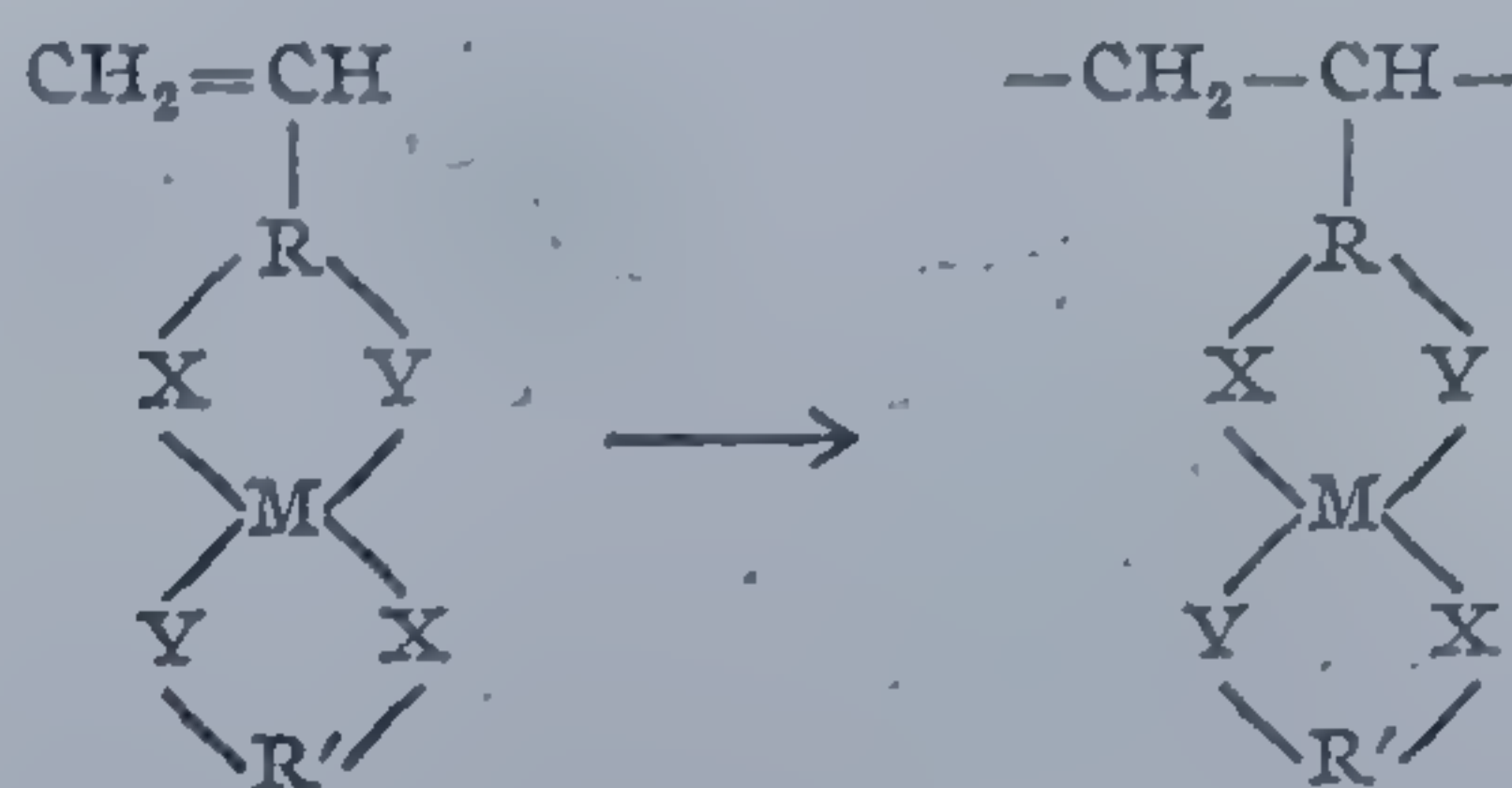


[5-2]



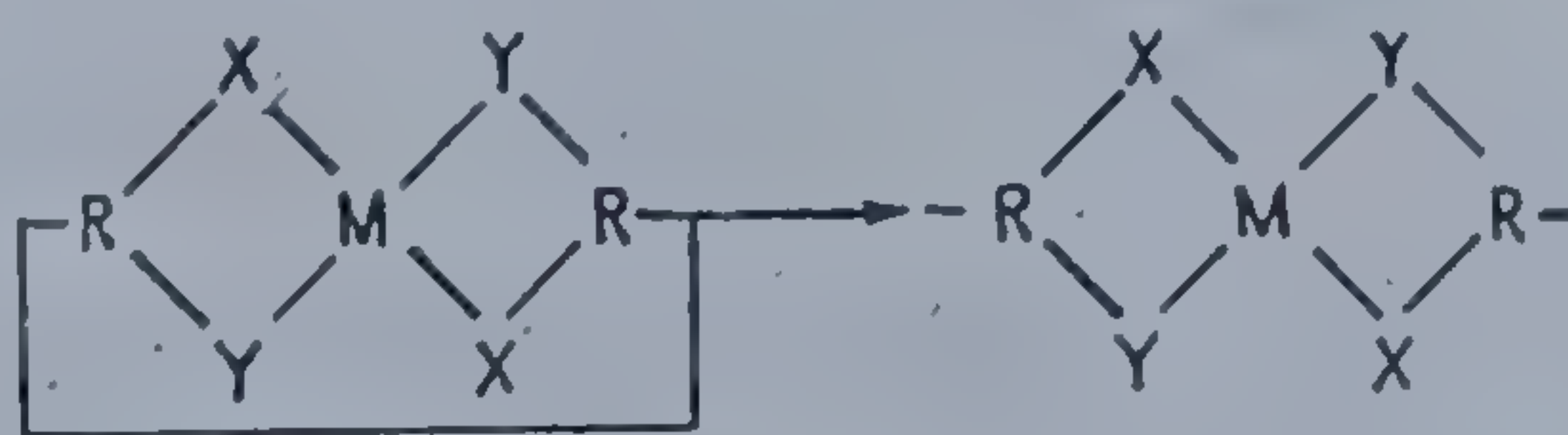
(II)

Al treilea tip de structuri provine prin polimerizarea monomerilor vinilici chelați:



(III)

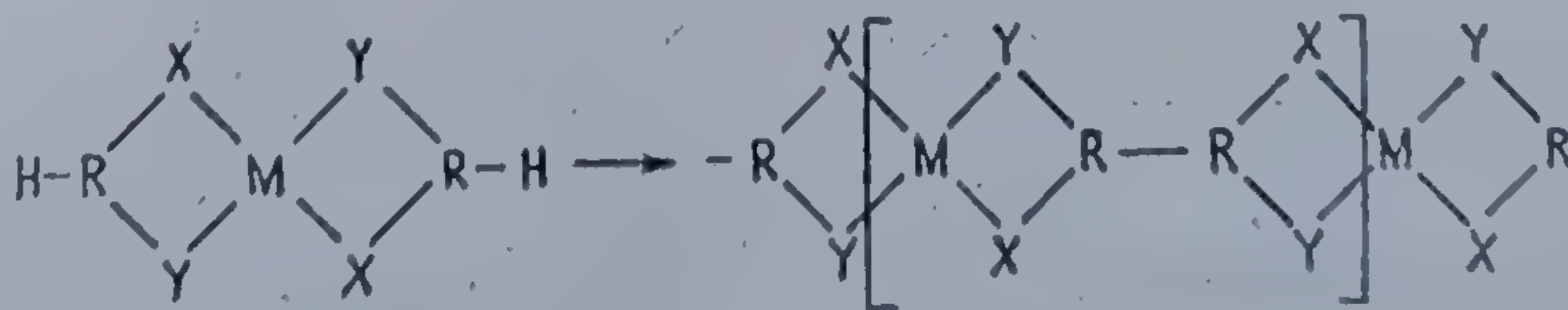
de același tip sînt și polimerii chelați formați prin polimerizarea combinațiilor coordinative ciclice:



[5-3]

(III')

sau prin polirecombinarea monomerilor ce conțin grupări chelatice și grupele reactive necesare procesului:

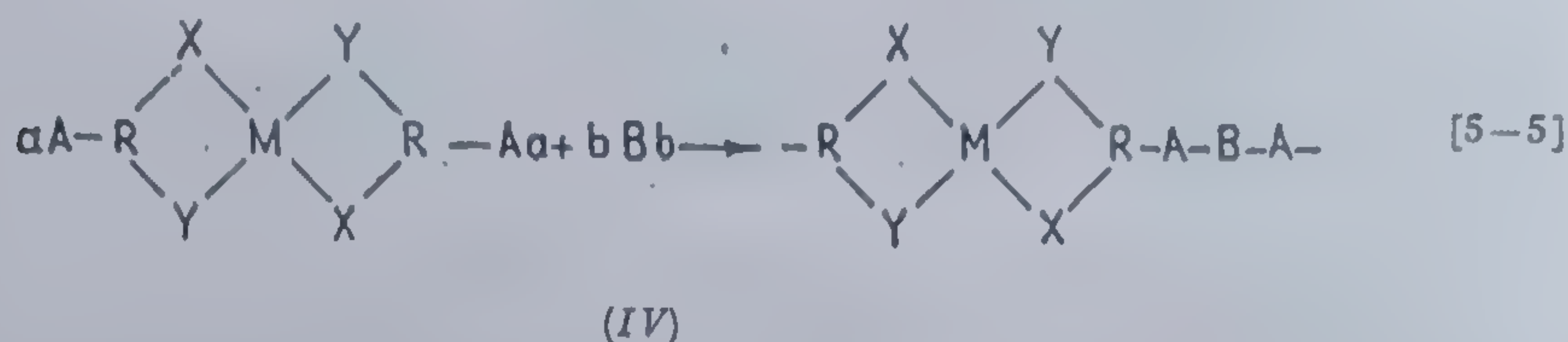


[5-4]

(III'')



și în fine al patrulea tip rezultând prin policondensarea monomerilor conținând grupări chelatice:



Reacția de policoordinare ce stă la baza obținerii primului tip structural prezentat poate realiza înlanțuiri spațiale diferite — liniare, reticulare sau tridimensionale în funcție de natura ligandului chelatic și structura electronică a metalului complexant.

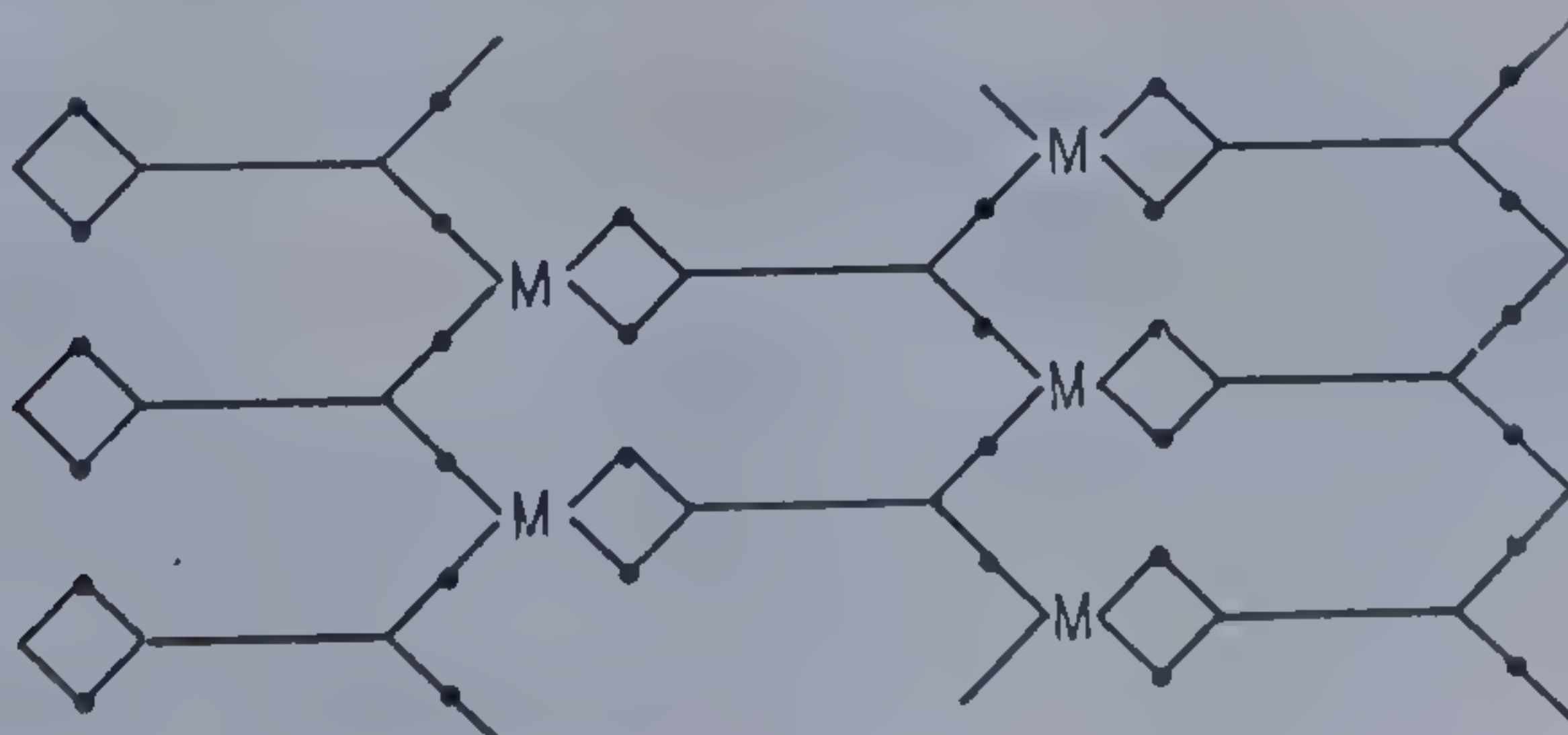
Dacă atomul metalic central este tetracoordinat, iar ligandul bidentat de forma:



rezultă un polichelat liniar, cu structura:

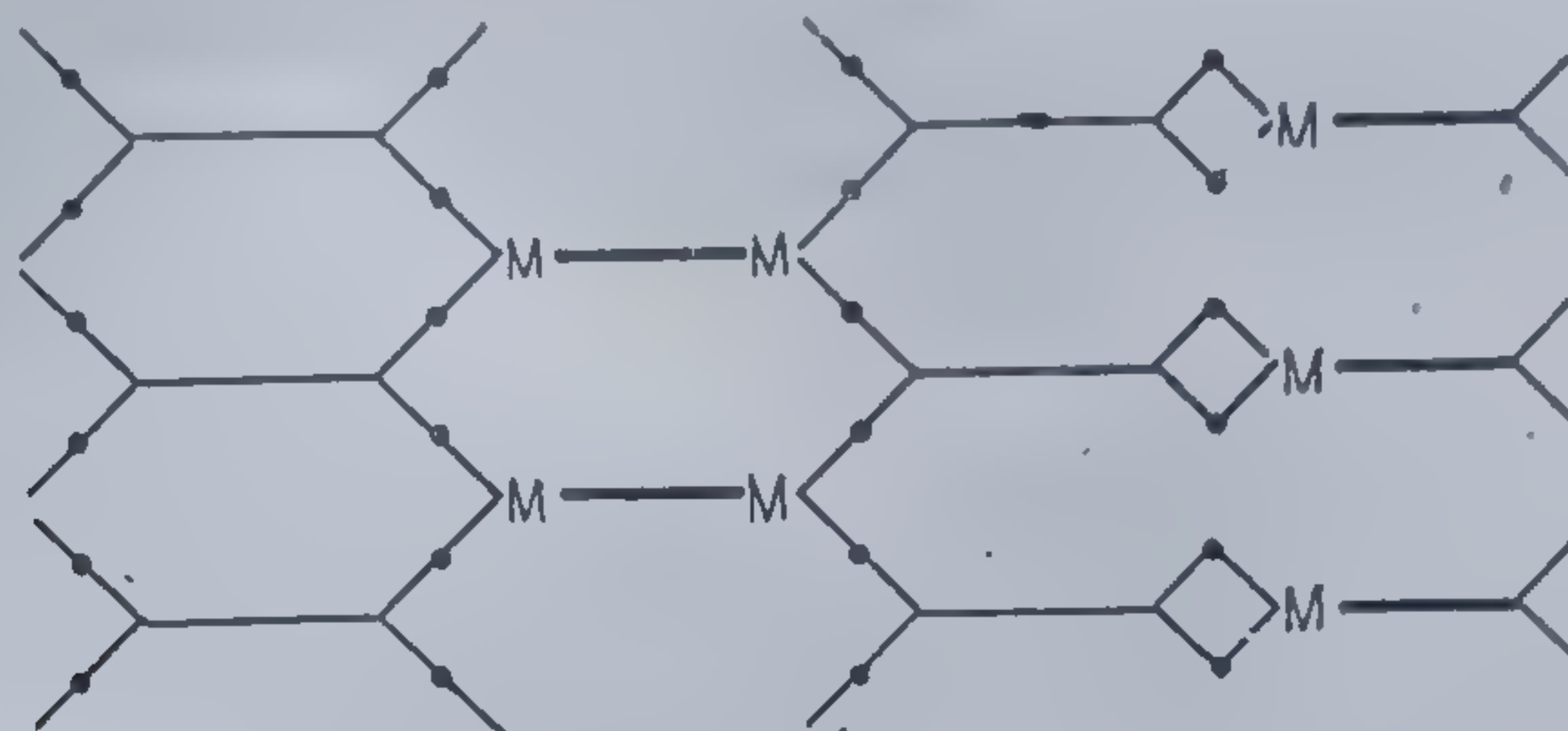


Dar același polichelat poate apare și în alte variante spațiale:





Atunci când nodurile chelatice prezintă o structură neplanară structura polimerului va fi tridimensională:



— vederea laterală a moleculelor de ligand.

În ultima reprezentare structurală fiecare nod chelat constituie începutul unui nou strat reticulat de polimer.

Există pînă în prezent puține date experimentale cu privire la structura polimerilor chelați. Cele existente [364] arată că formele preferențiale sînt cele bi- și tridimensionale fără să le excludă pe cele liniare care se manifestă însă cantitativ în mai mică măsură.

Totuși V. V. K o r ș a k și c ô l a b. au reușit [73, 97, 366] să sintetizeze un polimer polichelat cu structură liniară, solubil, posedînd masă moleculară ridicată.

Se consideră în genere că forma structurală a polimerului depinde hotărîtor de natura metalului care participă la obținerea compusului de coordinație și anume cu cît raza sa ionică cu care participă la complexare, este mai mică, cu atît este mai redusă probabilitatea obținerii structurilor tridimensionale [351].

În genere capacitatea elementelor de a forma polimeri de coordinație trebuie discutată în strînsă legătură cu proprietatea lor de a genera combinații complexe.

Pînă în prezent nu s-a dovedit însă și obligativitatea ca toate combinațiile complexe să genereze și polimeri de coordinație. Se speră, că treptat numărul combinațiilor participînd la formarea acestui tip de polimeri să se lărgescă asigurîndu-se astfel apariția unei noi varietăți de macromolecule polichelate, cu noi proprietăți și aplicații.

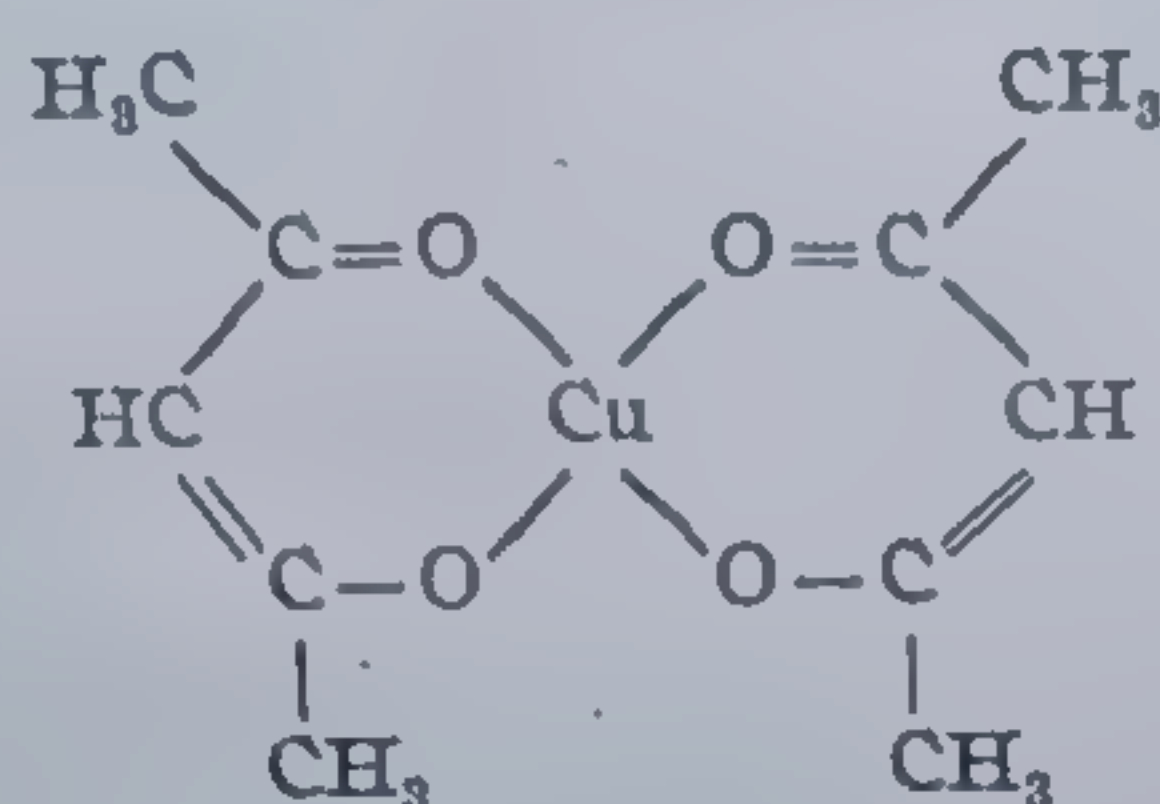
### 5.1.1. Polimeri bis-chelați

Eforturi deosebite s-au îndreptat spre selectarea condițiilor experimentale care asigură formarea legăturilor chelatice chiar pe lanțul principal al polimerului de coordinație.



Dificultatea principală este așa-numitul „*efect de chelare*” care constă în faptul că stabilitatea monomerilor de coordinație implicând chelarea este mult mai pronunțată comparativ cu a acelorași compuși nechelați [366].

Pentru exemplificare să ne referim la un compus chelat în care grupul electronodonor se fixează la centrul de coordinație prin cel puțin doi atomi, cum este cazul cuprului bivalent ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) în acetilacetonatul corespunzător:

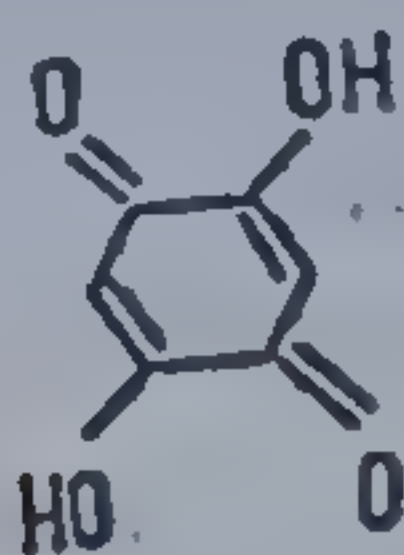


Produsul rezultat, este mai stabil decât cel nechelat deoarece conține mai mult decât o singură legătură ce trebuie distrusă pentru ca ligandul să poată fi îndepărtat din vecinătatea centrului de coordinație. Pornind de la acest efect s-a utilizat o gamă largă de liganzi, fără a se obține fixarea lor prin ambele capete la același centru de coordinație. Experimentând totuși cu raporturi 1 : 1 și folosind ioni metalici drept *agenți de bischelalizare* se obțin lanțuri macromoleculare [361]:

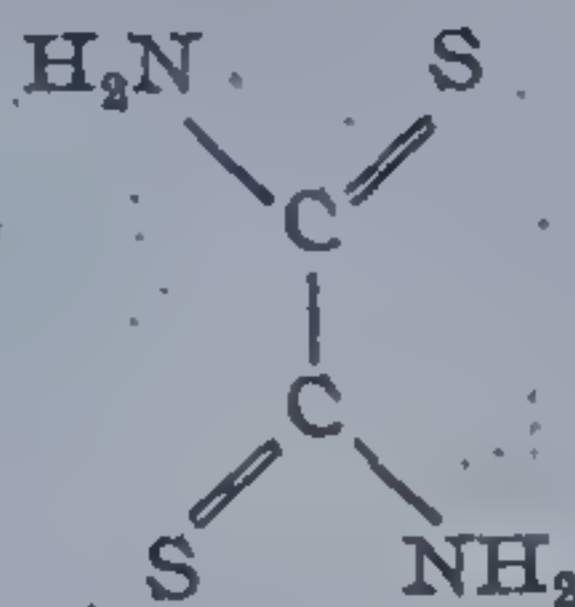


#### 5.1.1.1. Polimeri bis-chelați cu grupe simple bis-chelatizante

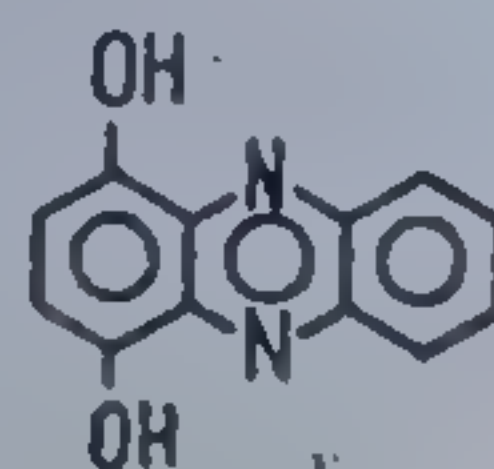
Cei mai simpli agenți de chelare sînt anionii derivînd de la compuși de forma:



2,5 dihidroxi-p-benzochinonă



ditiiooxamidă



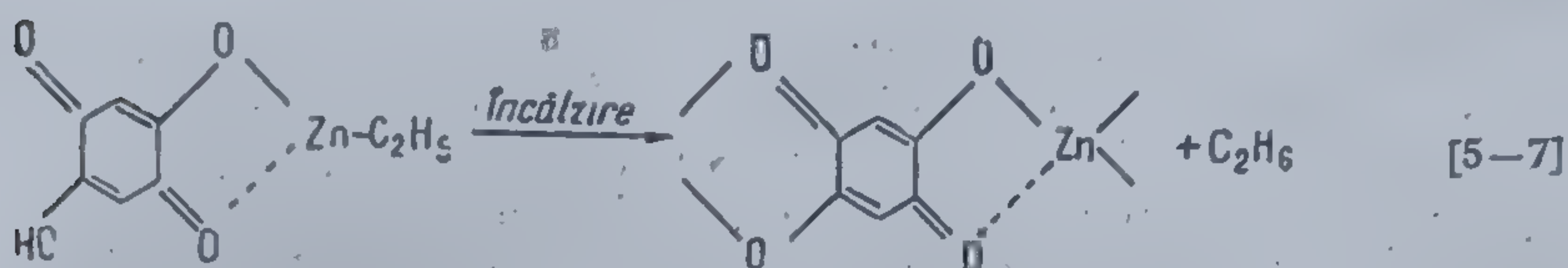
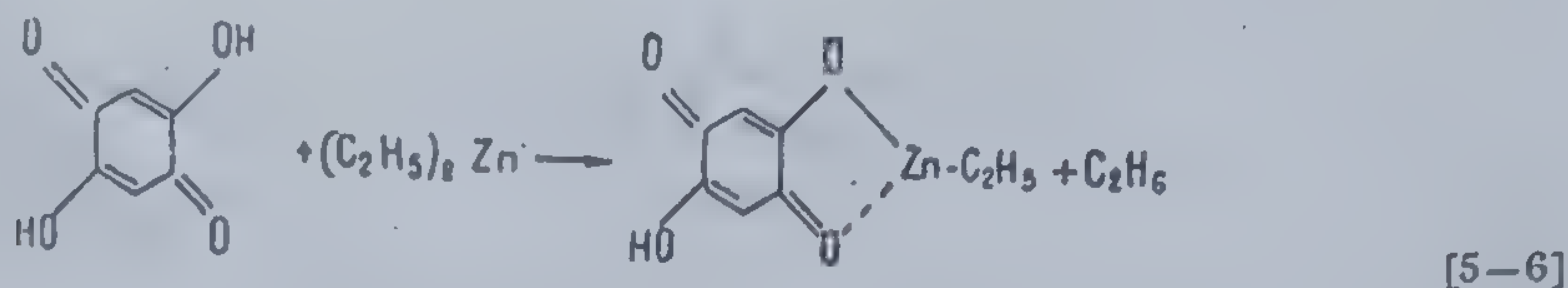
1,4 hidroxifenazină

Grupe donoare de acest tip unite prin două extremități de chelare formează lanțuri cu rigiditate pronunțată.

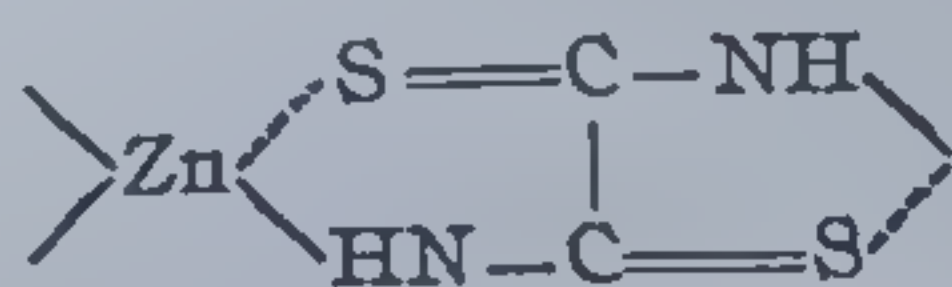
Punînd la punct diferite tehnici de lucru B. P. Block [362] sintetizează polimeri cu  $\text{Zn}^{\text{II}}$  și  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , reprezentînd pulberi insolubile, infuzibile,



cu capacitate de plastifiere extrem de redusă. Reacția de obținere cuprinde două etape principale:



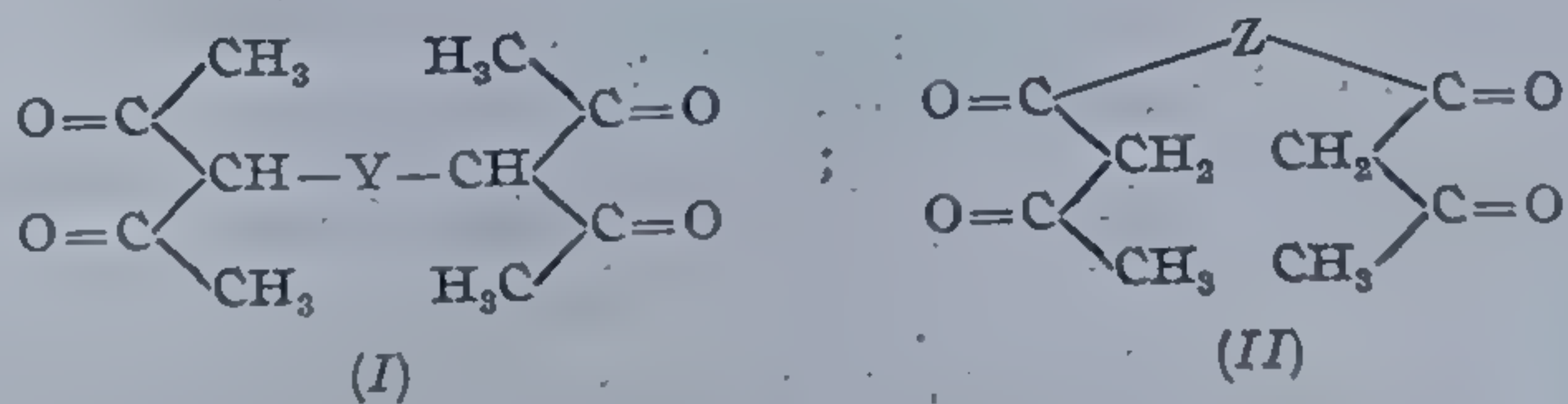
Primul stadiu al reacției se desfășoară la 0°C, la temperatura camerei rezultând un dimer. Ridicarea temperaturii pînă la 147° conduce la obținerea unui *polichelat* cu gradul de polimerizare 27. Din ditiooxamidă prin *poli-condensare interfacială* rezultă *polibischelați* cu grade de polimerizare sub 20:



#### 5.1.1.2. Polimeri bis-chelați cu grupe complexe bis-chelatizante

Mai interesantă este sinteza bispolichelaților în care nodurile chelatice nu sînt rigid legate între ele. S-au folosit în acest scop în principal 3-dicetonele și bis-diacetonații.

Există două modalități prin care β-dicetonele se pot reuni pentru a genera grupări *bis-chelatizante*: prin intermediul grupelor metilice (I) sau prin grupele finale ale cetonelor (II). Ambele tipuri de legături au fost detaliat cercetate:



Pentru prepararea acestor polimeri s-au folosit două metode principal diferite. Prima constă în reacția dintre o bis-cetonă cu un compus conținând metalul ce va juca rolul centrului de coordinație, iar cea de a doua decurge prin interacțiunea grupelor finale, aparținând β-dicetonaților. Literatura de specialitate conține mai multe rezultate referitoare la prima cale.



Drept metode practice se indică precipitarea din soluție, reacții în stare topită sau policondensare interfacială. Polichelații obținuți prin oricare dintre metodele menționate se caracterizează prin grade de polimerizare reduse (sub 20).

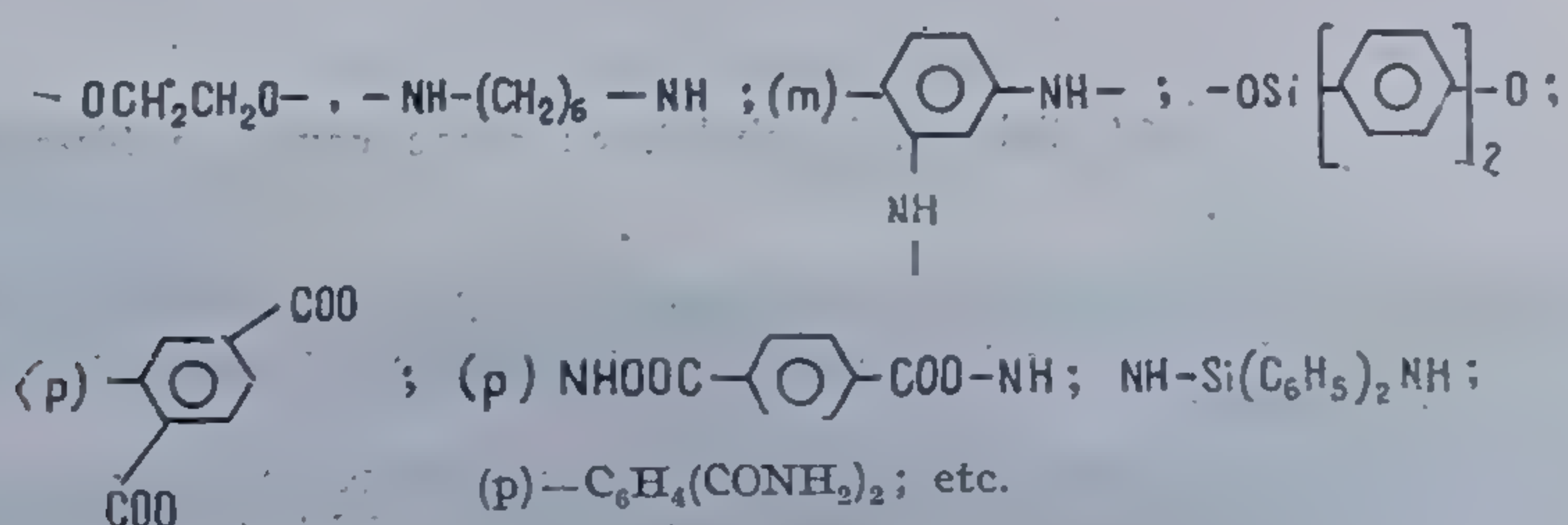
Atunci când grupările Y sau Z au dimensiuni mici ( $\text{CH}_3$ ) sau sînt rigide (fenilen) compușii obținuți se aseamănă tipului deja discutat. Dacă legarea nodurilor chelatrice are loc prin intermediul unor fragmente flexibile, spre exemplu de tip polimetilenic, materialele obținute prezintă proprietăți îmbunătățite, fiind apte pentru obținerea fibrelor.

În majoritatea cazurilor drept centre de coordinare s-au folosit Be, Cu, Co, Zn, metale tetra- sau bicovalente, capabile să prevină reticularea și să favorizeze în principal apariția macromoleculelor liniare.

O realizare importantă în acest domeniu este descoperirea că derivații de beriliu ai bis-dicetonelor corespunzînd tipului (II), în care Z reprezintă lanțuri metilenice formate din 4—12 unități  $-\text{CH}_2-$ , se transformă prin încălzire la presiune redusă în monomeri sau dimeri volatili, care prin polimerizare ulterioară conduc la produse macromoleculare ale căror proprietăți de solubilitate și flexibilitate îi caracterizează ca structuri liniare [361].

Sinteza compușilor de tipul  $\text{Be}[\text{CH}_3\text{CCOCXCOCH}_3]_2$  în care X este o grupă reactivă de tip  $-\text{OH}$  sau  $-\text{NH}_2$ , a deschis calea obținerii unei întregi clase de copolimeri pe baza chelaților preformați ai bis- $\beta$ -dicetonelor.

Lucrînd în soluție sau topitură cu molecule organice bifuncționale se pot obține derivați de bis- $\beta$ -dicetonă de tip (I) în care Y poate fi [368, 369]:



alături de alte grupări cuprinse în tabela 43.

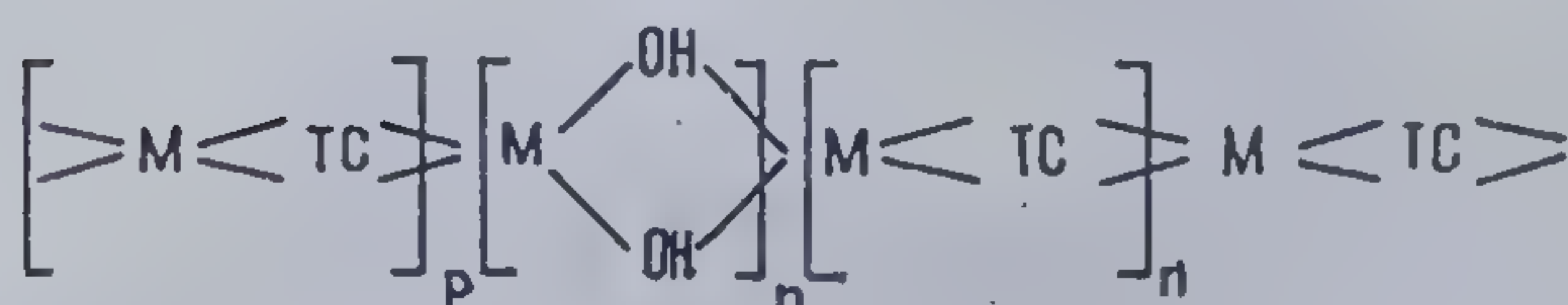
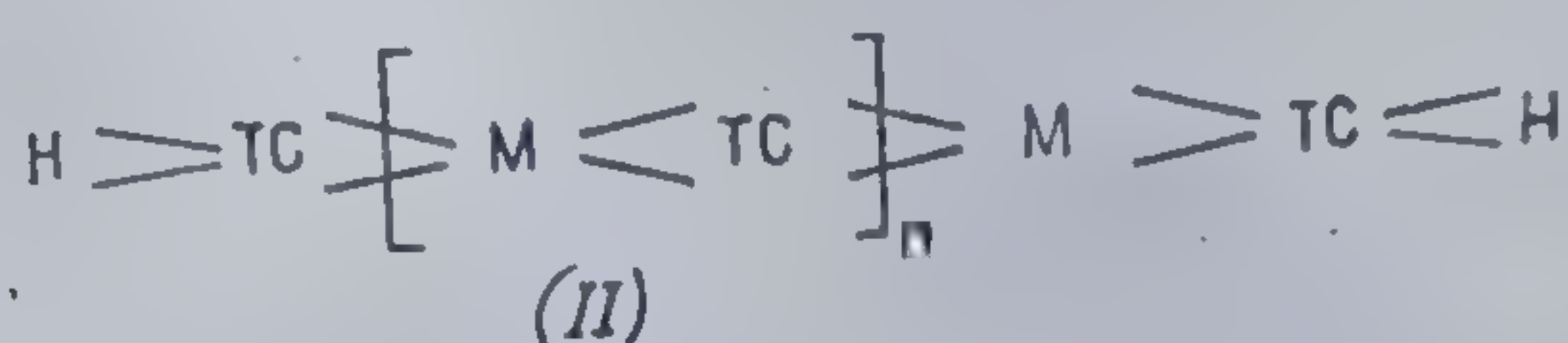
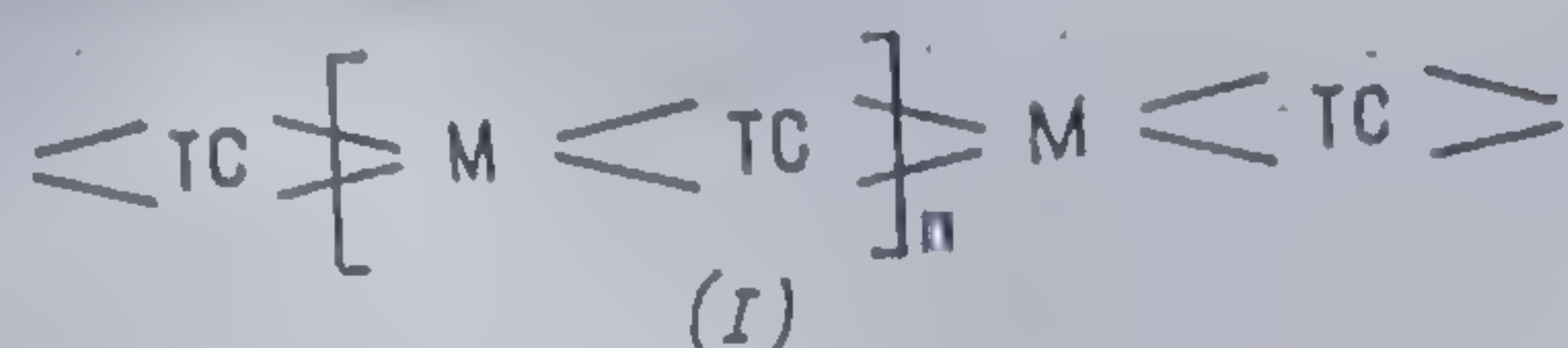
Tabela 43

Tipuri de bis- $\beta$  cetone [368]  
(corespunzătoare structurii I)

| Y               | R                      | R'                     |    | Y  | R             | R'                     |
|-----------------|------------------------|------------------------|----|--|---------------|------------------------|
| 1 —             | $\text{CH}_3$          | $\text{CH}_3$          | 7  | $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$              | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$          |
| 2 —             | $\text{CH}_3$          | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 8  | $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$              | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ |
| 3 —             | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 9  | $(\text{CH}_2)_3$                              | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$          |
| 4 $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$          | $\text{CH}_3$          | 10 | $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$          |
| 5 $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$          | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 11 | S  | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$          |
| 6 $\text{CH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ |    |  |               |                        |



Pe baza datelor analizei elementare J. C. B a i l a r [369] propune trei tipuri de structuri pentru acești polimeri:



TC = tetracetona

Cercetînd rezistența termică a polichelaților s-a constatat că stabilitatea cea mai redusă caracterizează compuşii cuprului cu cetona 11, care se descompune la 125°C. Polimerii beriliului, nichelului și cuprului cu cetonele 4,5, ai diberiliului cu cetonele 2,7 și 8 se descompun în intervalul 100—200°C. Restul se prezintă ca pulberi insolubile și infuzibile ce se descompun peste 250°C. În funcție de ionul metalic specific, polimerii se pot dispune în următoarea ordine a termostabilităților:



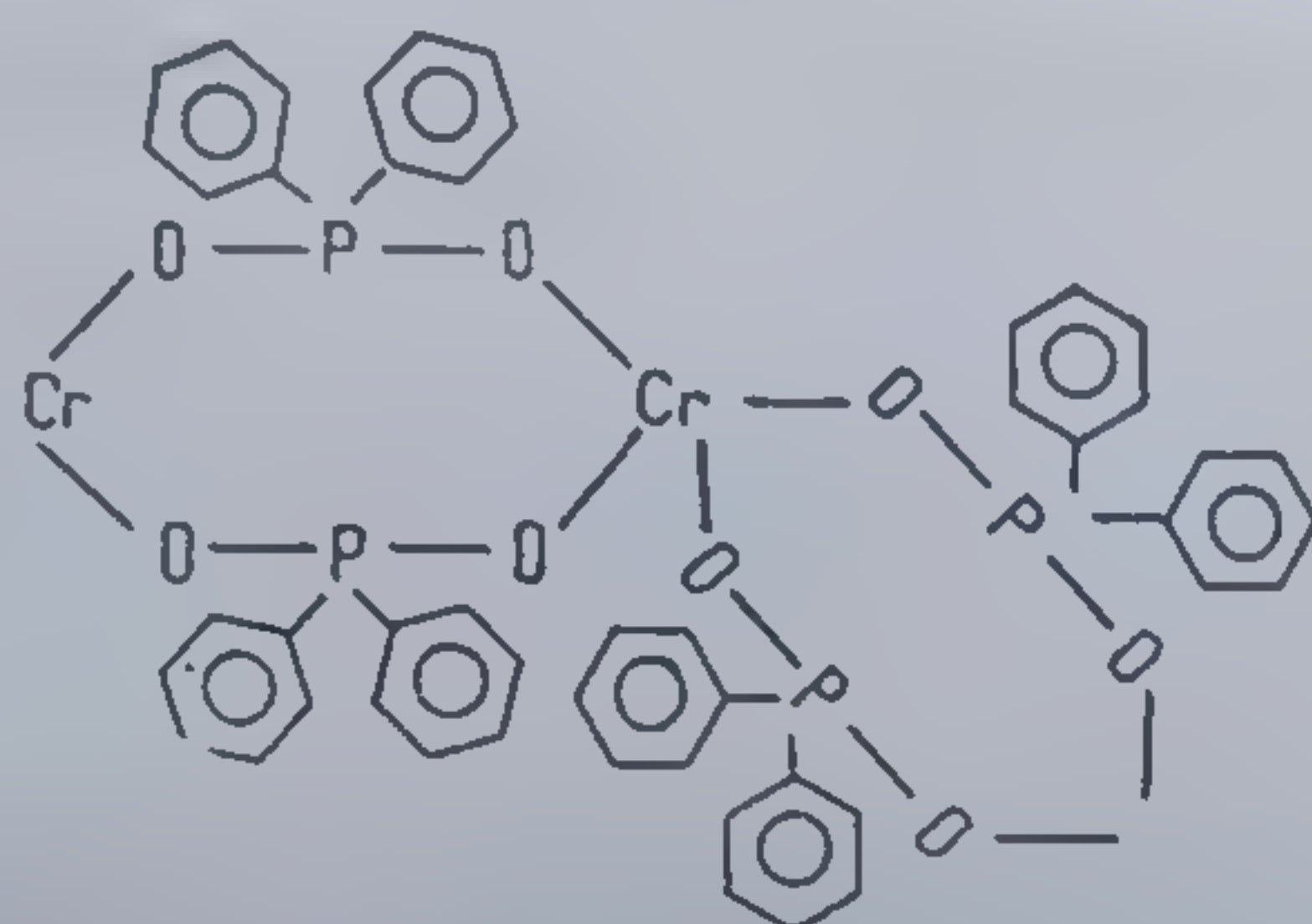
Acești polimeri sînt sub aspectul proprietăților fizice analogi compușilor macromoleculari organici. Unii au la temperatura camerei caracter sticlos, alții sînt filabili din topirură. Cei ce manifestă solubilitate în benzen prezintă mase moleculare de aproximativ 1 000 și sînt instabili la temperaturi depășind  $200^{\circ}\text{C}$ .

Se fac eforturi pentru cunoașterea polichelaților pe bază de bis-hidroxi-chinoline [370], bis(aminoacizi), bis-tiopicolinamide [92], bis(acizidicarboxilici) [78, 371], bis(hidroxiacizi) [106], bishidroxialdehide [78], bisaminofenoli, bis(acid ditiocarbamic) [372], bis(tiosemicarbazone), bis(cetoimide), bis(dioxime) [373], bis(acizi ditiocarboxilici) sau poli(hidroxfeniltriazine), precum și a altor compuși conținând funcțiuni mixte aminoacide și  $\beta$ -dicetone sau aminoacide alături de cele hidroxiazo [374].

Produsele se prezintă aproape în toate cazurile ca pulberi insolubile și infuzibile cu grade de polimerizare depășind 70. Drept centre de coordonare servesc mai ales metale cu număr de coordinație 4:  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sau  $\text{Zn}^{\text{II}}$  și alte elemente care favorizează procese de reticulare (spre exemplu aluminiul). Pentru a putea utiliza totuși elemente hexacoordinate și a evita în același timp pericolul reticulării, două din cele 6 poziții ale atomului central se blochează în așa fel ca să nu poată lua parte la formarea lanțului macromolecular. Masele moleculare ale polimerilor astfel obținuți sînt mici din cauza împiedecărilor sterice.



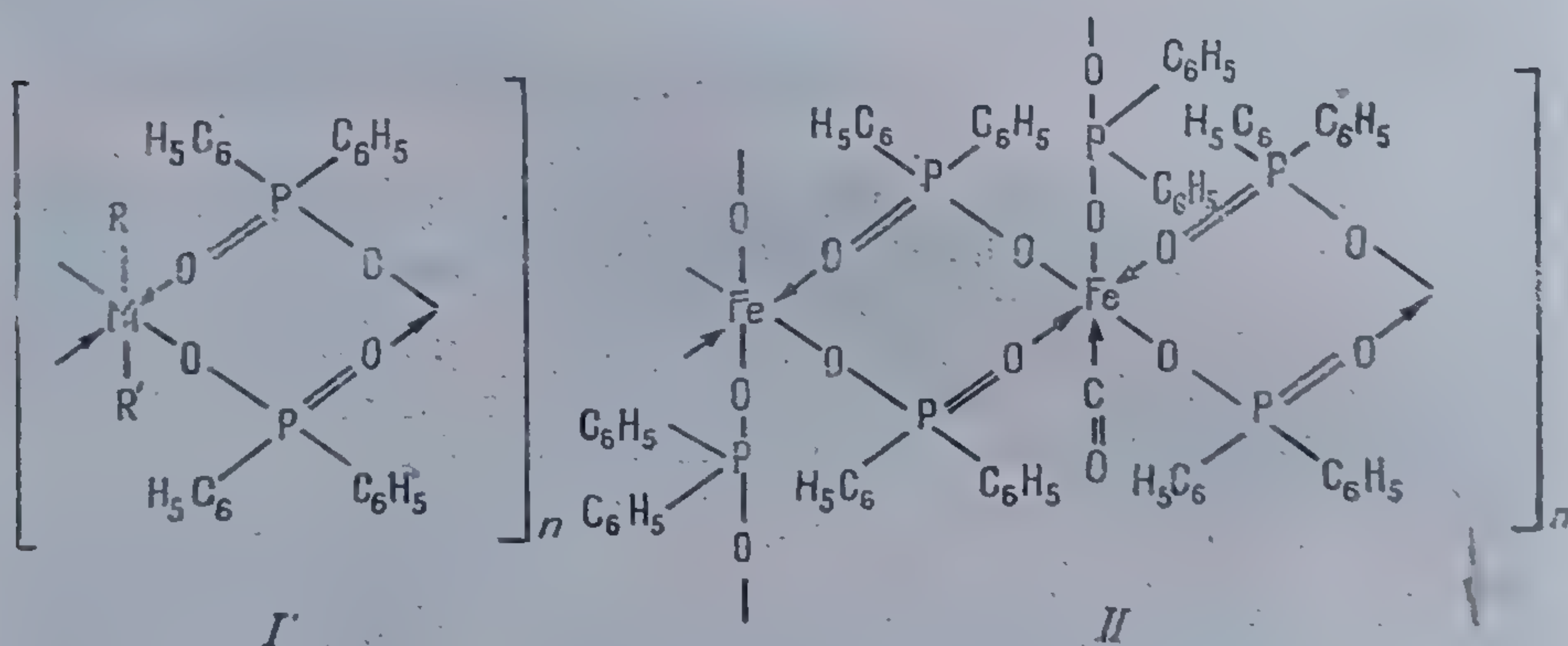
Vom reține doar câteva exemple. Astfel B. P. Block și colab. [376, 377] au dezvoltat structuri conținând legături de tip Cr—O—P pe calea eliminării termice a acetilacetonei din reacția *acetilacetonatului de crom* cu *acidul difenilfosfinic*:  $(C_6H_5)_2P(O)OH$ . Rezultă pe de o parte materiale solubile în diferiți solvenți organici — etanol, benzen, cloroform și un reziduu insolubil. Masa moleculară a fracțiunilor solubile variază între 1 940 și 10 870. Structura acestor polimeri într-o formă simplificată poate fi reprezentată astfel:



(chelată acetilacetona)

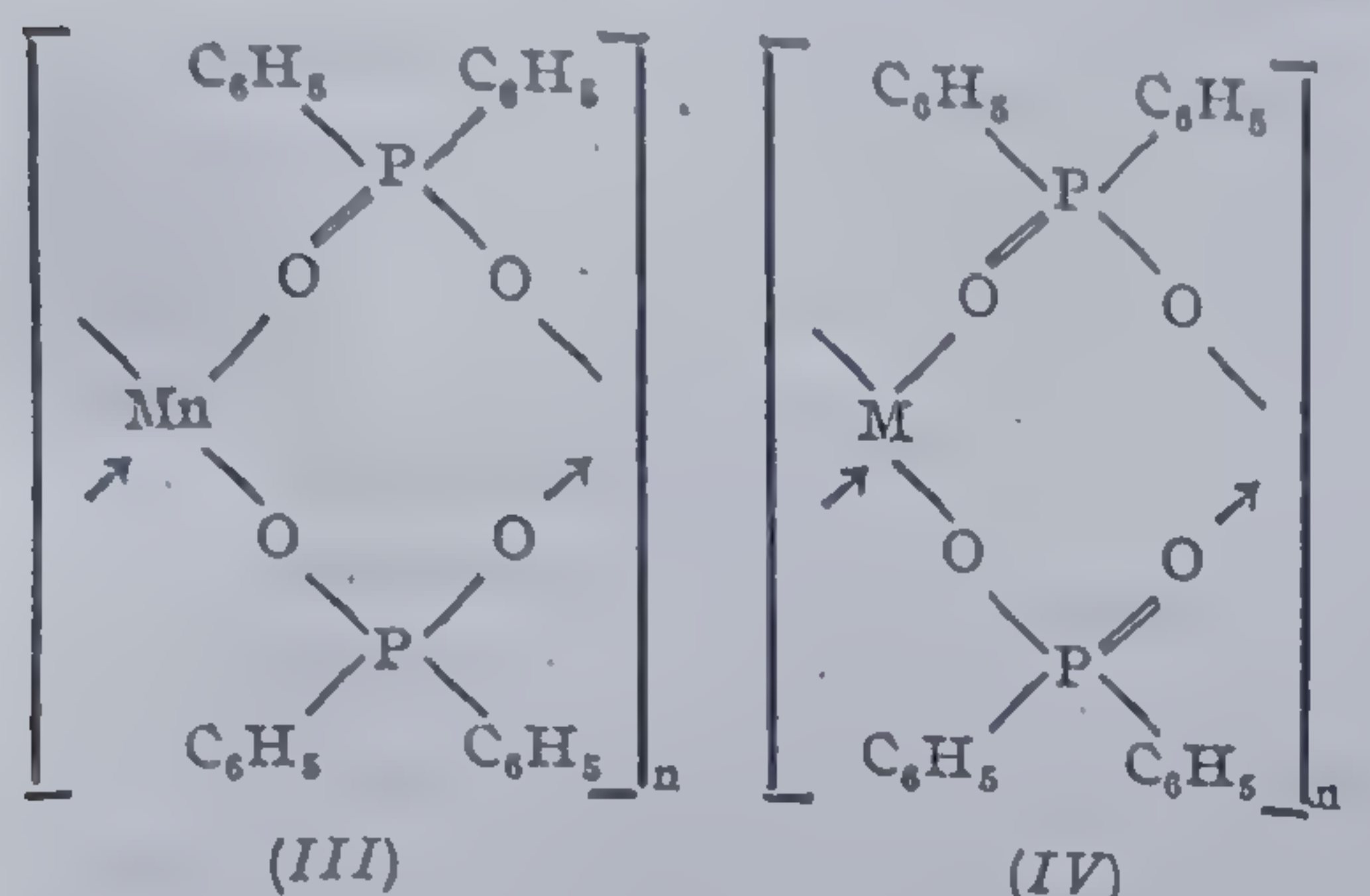
Deși acest compus se caracterizează ca un polimer de coordinație cu catene de bază complet anorganice; el conține totuși 60% C și 5% H conținut propriu unui compus organic.

Recent V. V. Korșak și colab. utilizează drept grupe chelatizante tot pe cele provenind de la acidul difenilfosfinic pe care le complexează cu metale de tranziție provenind din compuși de natura  $Fe(CO)_5$ ,  $W(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $Mn(CO)_5$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$ . Cîteva tipuri structurale (I—IV) sînt redată mai jos [366]:





Structura unor asemenea polimeri de coordinație rezultă din figura 38.



M = W, Mo•

Reacția de policoordinare a *acidului difenilfosfinic* cu carbonili metalici de tip  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $W(CO)_6$  și  $Mn(CH_3COO)_2$  conduce la lanțuri macromoleculare cu schelet anorganic. Pentru acești polimeri este caracteristică structura liniară, iar pentru compusul obținut din  $Fe(CO)_5$ , cea tridimensională.

Polimerii liniari sînt solubili într-o serie de solvenți organici puternic polari de natura dimetilsulfooxidului hexametilfosfoamidelor, dimetilformamidei, piridinei, dimetilacetamidei etc.

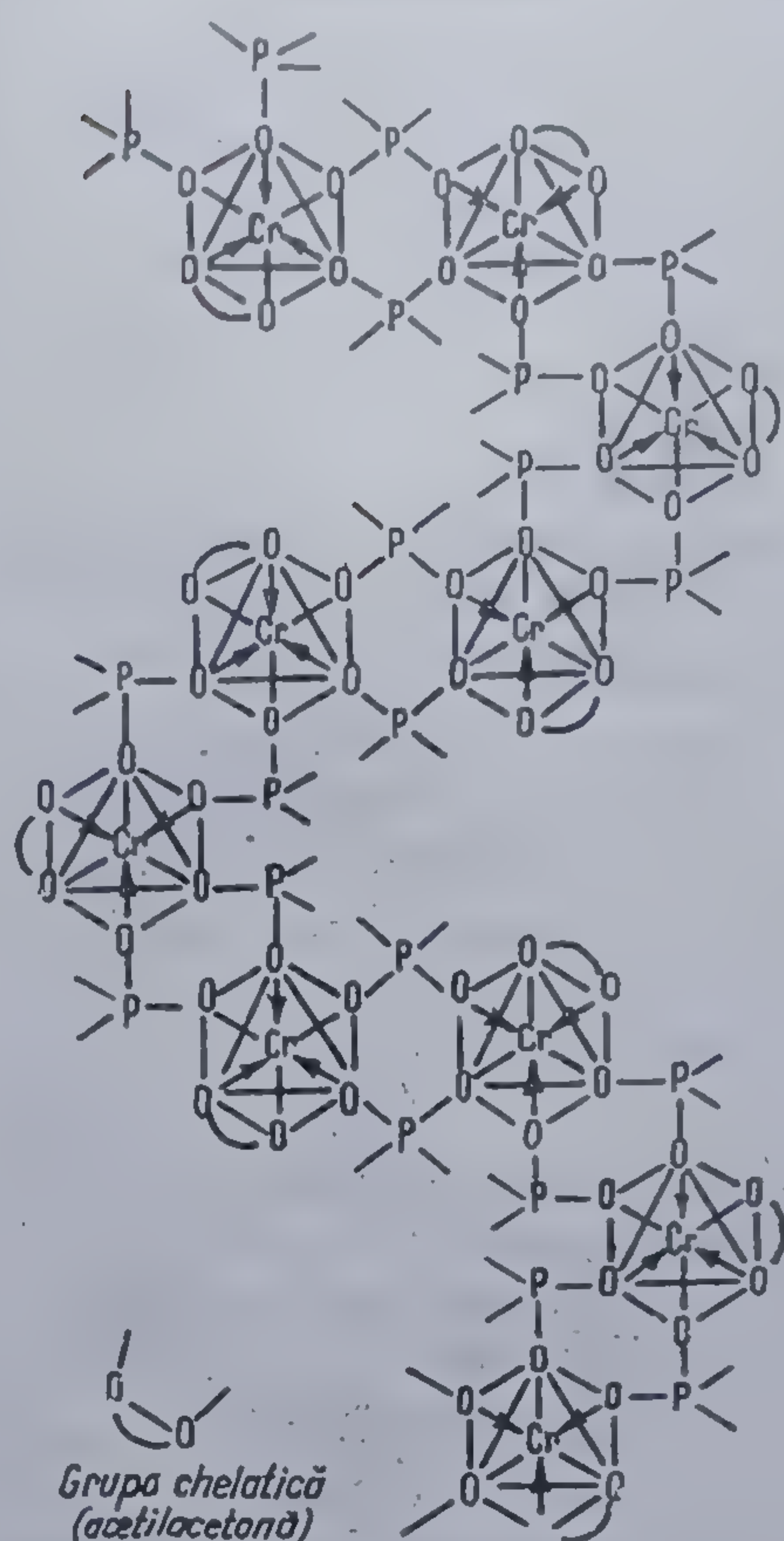
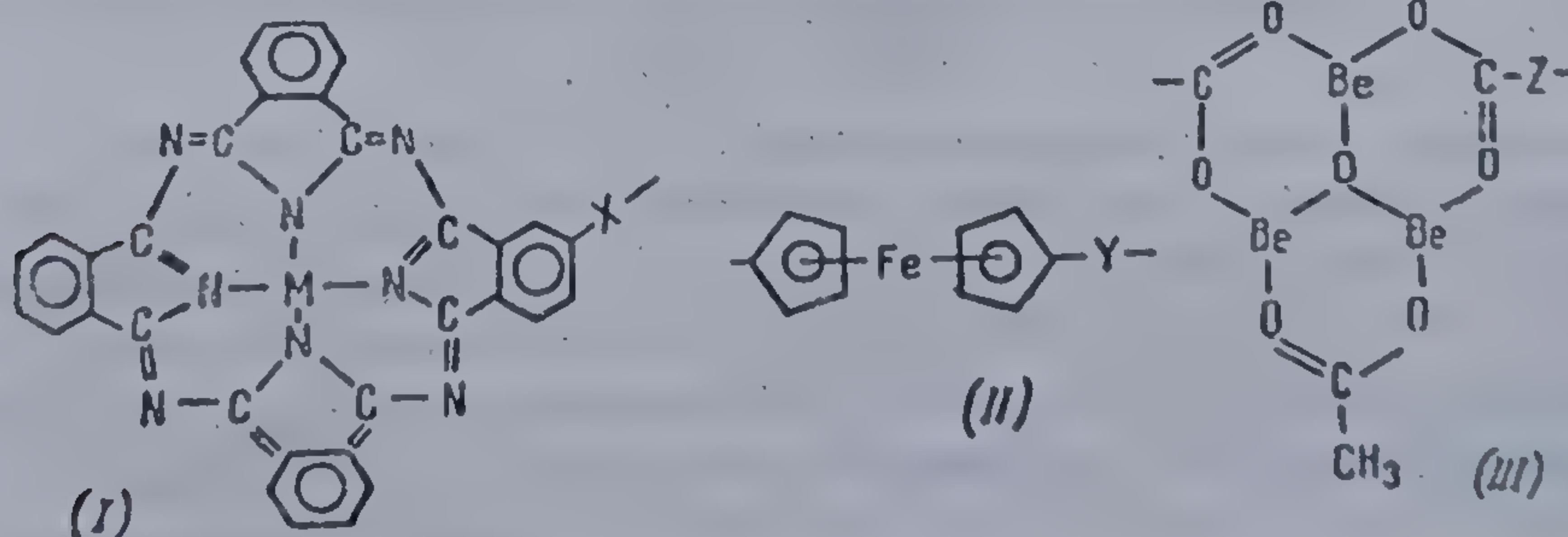


Fig. 38 Structura polimerilor de coordinație cu fosfor [49]

#### 5.1.1.3. Polimeri bis-chelați cu grupări foarte stabile

S-a reușit sinteza polimerilor de coordinație pe calea policondensării utilizînd substanțe caracterizate prin deosebită stabilitate ca : ftalocianine (I), ferocene (II), sau acetat bazic de beriliu (III) :



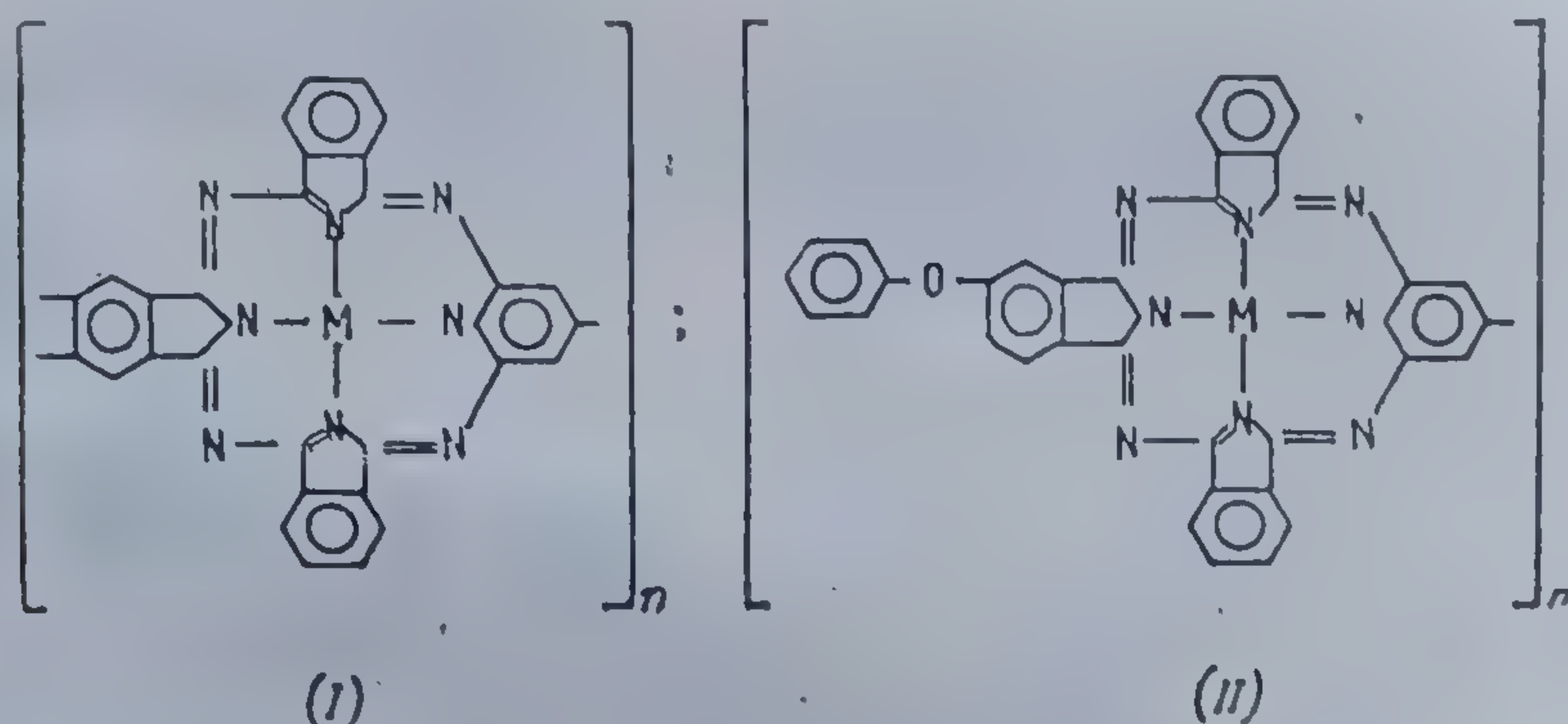


Unirea unor astfel de grupe cu centrele de coordinație se produce fie direct, fie prin intermediul altor grupări.

Plecînd de la ftalocianine simple coordinate cu ajutorul cuprului bivalent ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) aproape în toate cazurile se obțin compuși cu grade de polimerizare reduse (2—10) caracterizați prin instabilitate termică.

Un deosebit interes teoretic și practic prezintă sinteza *ftalocianinelor macromoleculare* [81, 96, 377—380]. Primele încercări au pornit de la 3,3', 4,4' tetraciandifenil și ioni ai metalelor cu valență variabilă. Ulterior sinteza s-a realizat din acid piromelitic și uree. Din cauza lipsei de solubilitate stabilirea structurii lor a fost mult îngreunată.

În 1958 C. S. Marvel și colab. au preluat încercările de a obține *poli(ftalocianine)* solubile plecînd de la acid piromelitic, anhidridă ftalică și uree și a obținut un compus complicat cu structura (I) sau din esterul 3,3', 4,4' tetracarboxilfenilic al anhidridei ftalice cu ureea (II):



Materialele obținute, folosind cupru ca centru de coordinație și reactanți în raporturi echimoleculare, sînt liniare; ele se prezintă ca pulberi albastre-verzui pînă la albastru-negru, perfect stabile la încălzire, dar care se descompun lent în aer la temperaturi depășind  $350^{\circ}\text{C}$ .

Dezvoltînd sinteza *poli(ftalocianinelor)* C. S. Marvel și M. M. Martin studiază reacția 3,3', 4,4' tetraciandifeniloxidului, ftalonitrilului și clorurii de cupru ce decurge în stare topită și obțin pulberi albastru-închis, higroscopice cu luciu metalic [96, 378].

*Poli(ftalocianine)* pe bază de 3,3', 4,4' tetracarboxibenzofenonă și anhidridă ftalică cu diferite metale (cupru, cobalt și nichel) au fost obținute de V. V. Korșak și colab. [81]. Se prezintă ca pulberi viu colorate, de



deosebită termostabilitate (pierderi importante de greutate se constată abia la temperaturi mai mari de 475°C).

Alte poli(ftalocianine de cupru) stabile termic și la acțiuni oxidative, prezentînd proprietăți de semiconductori ( $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), la energii de activare de 7,9 kcal/mol, s-au sintetizat din acid piromelitic și anhidridă ftalică [379, 380].

Un alt derivat, utilizat în ultimul timp din ce în ce mai mult la sinteza polimerilor de coordinație este *ferocenul*.

*Ferocenul* sau *fericiclopentadienilul* a fost sintetizat pentru prima dată în anul 1951 de către T. F. K e a l y și P. L. P a u s o n. Prezintă structură de antiprismă pentagonală (fig. 39) atomul de fier fiind dispus central în moleculă. Legăturile sale C—H sînt identice [382].

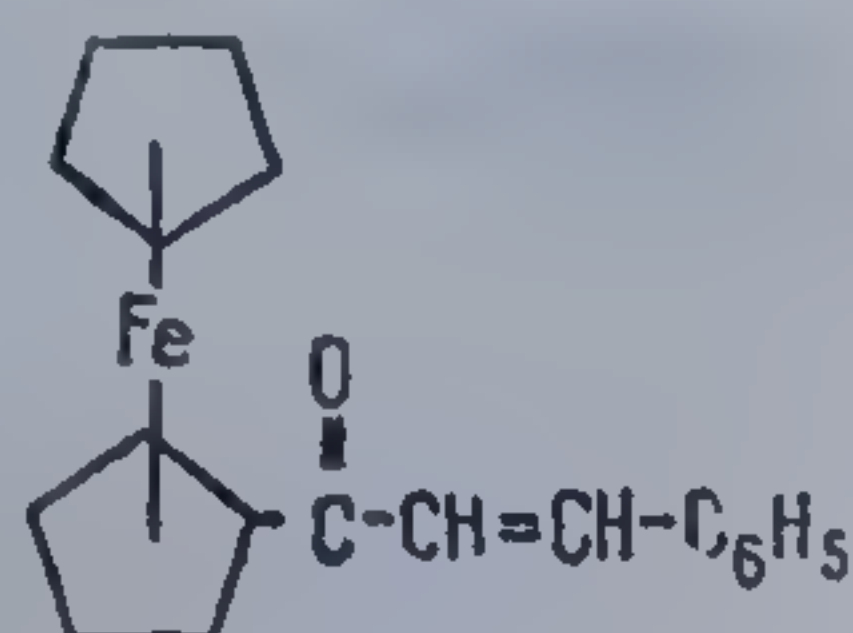


Fig. 39 Molecula de feroceen [49]

Ferocenul este stabil în aer, se topește fără descompunere la 173—174°C. Se dizolvă în majoritatea solvenților organici, nu se descompune prin încălzire cu acid clorhidric sau alcalii pînă la 170°C.

Ferocenul este apt pentru reacții de substituție electrofilă și homolitică. Capacitatea sa de a forma polimeri a fost observată pentru prima dată de P. L. P a u s o n [383], iar primele sinteze de compuși macromoleculari pe această bază aparțin lui F. S. A r i m o t o și A. C. H a v e n [384].

Una dintre metodele larg utilizate în acest scop este polimerizarea monomerilor nesaturați conținînd scheletul ferocenic. Astfel L. E. C o l l e m a n și M. D. R a u s c h obțin derivați nesaturați de feroceen pe care ulterior îi supun proceselor de polimerizare și copolimerizare [385, 386]:

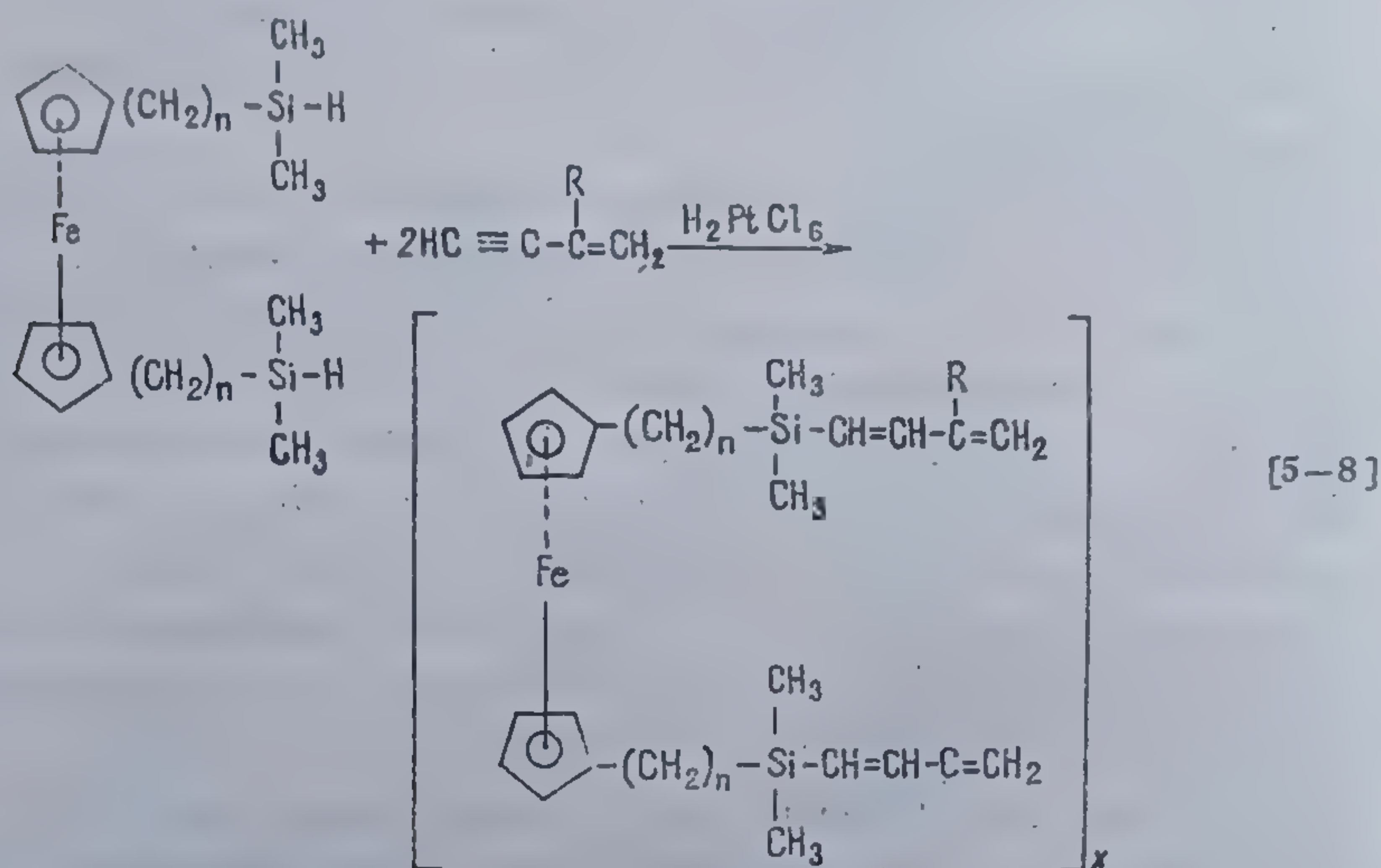


G. G r e b e r și L. H o l l e n s l e b e n [387] sintetizează derivați de ferocen dublu nesaturați și găsesc condițiile polimerizării lor. În acest scop autorii utilizează drept substanțe de plecare 11' bis(dimetilhidrosilil)ferocenul și 11' bis(dimetilhidrosililmetil)ferocenul, capabile să adăuneze la tripla legătură acetilenică în prezența acidului cloroplatinic drept catalizator, transformîndu-se în derivați dienici utilizați ulterior fie în scopul

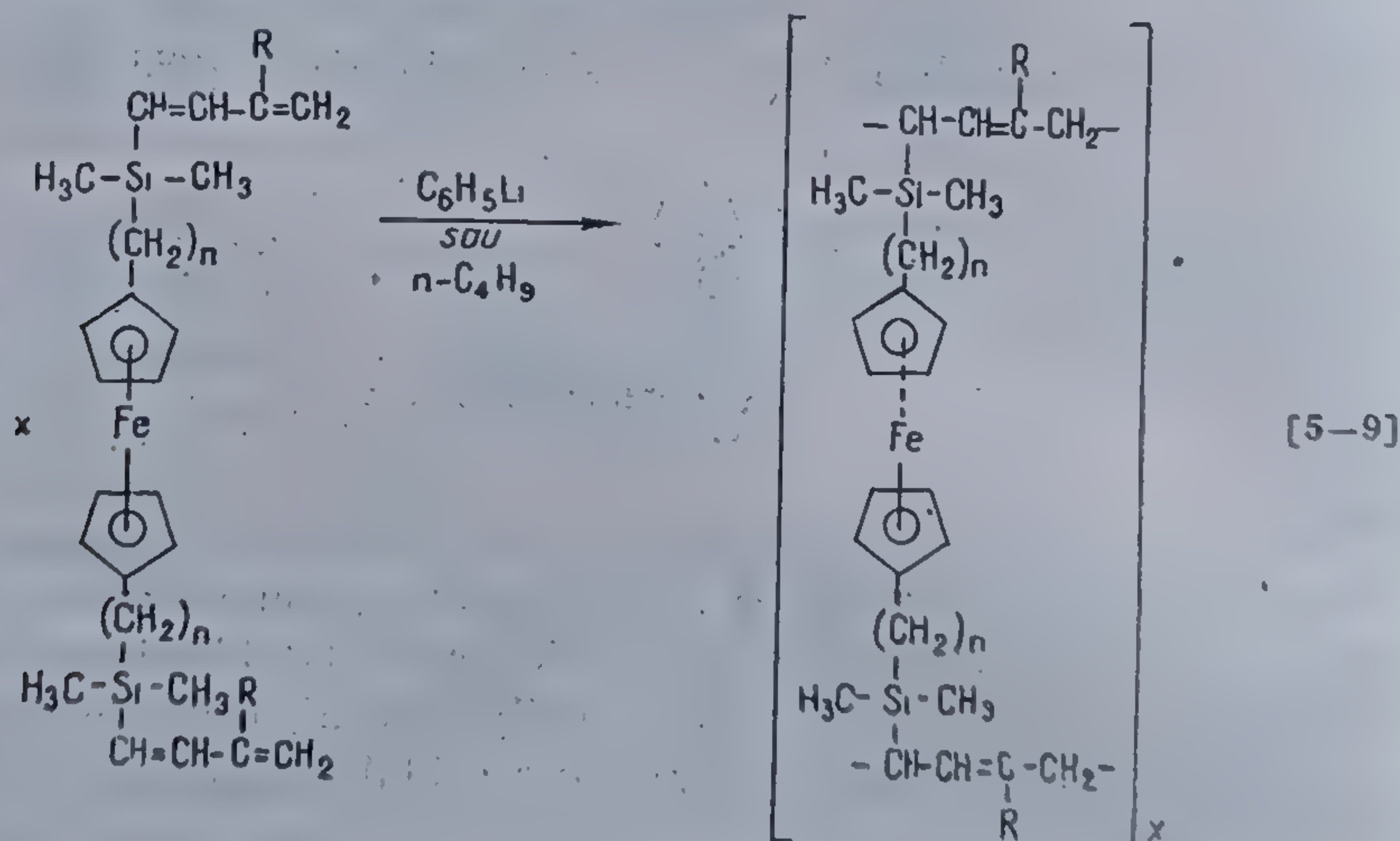


homo și copolimerizării, sau a sintezelor *Diels-Alder* conduse în prezența filodienelor.

Prima etapă este sinteza monomerului dienic:

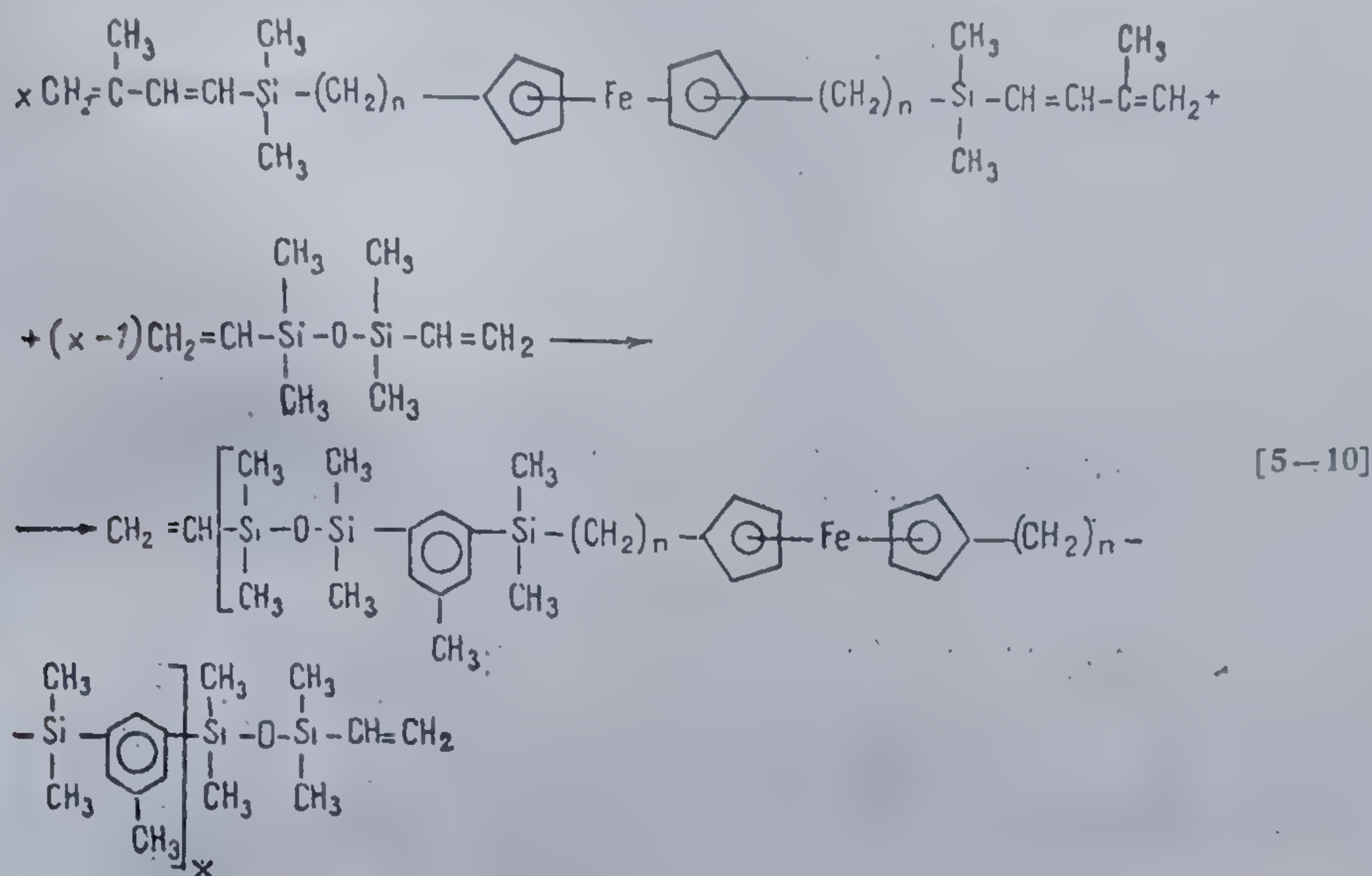


Acești monomeri polimerizează anionic în prezența derivaților litu-organici:





Pe de altă parte derivații silicoorganici conținând ferocenui reacționează cu bis-dienofile după sinteza *Diels-Alder*. Utilizând ca dienofilă tot o combinație silicoorganică se poate scrie:



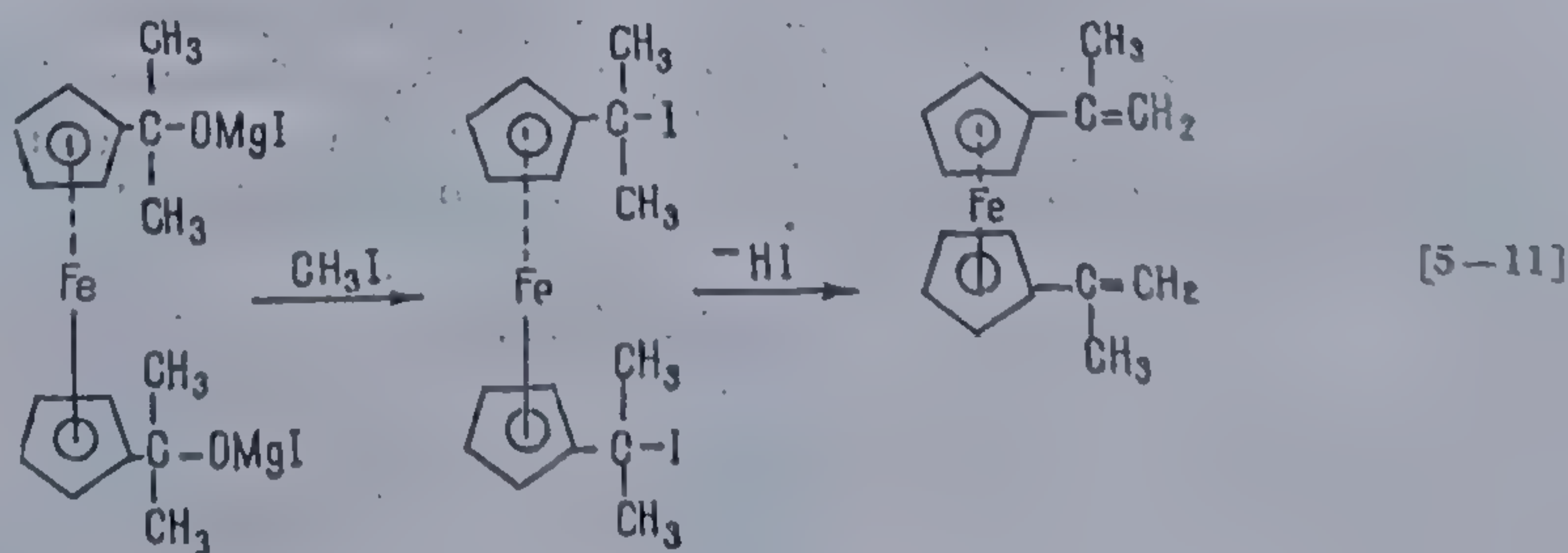
Utilizând drept dienofilă anhidrida maleică rezultă un polimer interesant, capabil să reacționeze cu aminele generând poliimide utilizate cu succes la rigidizarea rășinilor epoxidice.

Recent, V. V. K o r ș a k atrage atenția asupra unei noi modalități de obținere a polimerilor de ferocen, bazată pe capacitatea derivaților dialchilenici de a homopolimeriza [388].

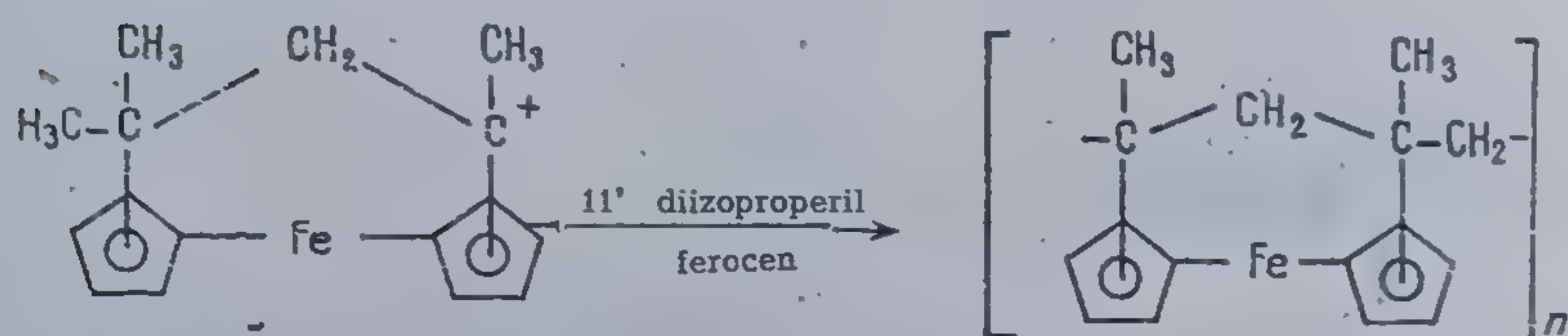
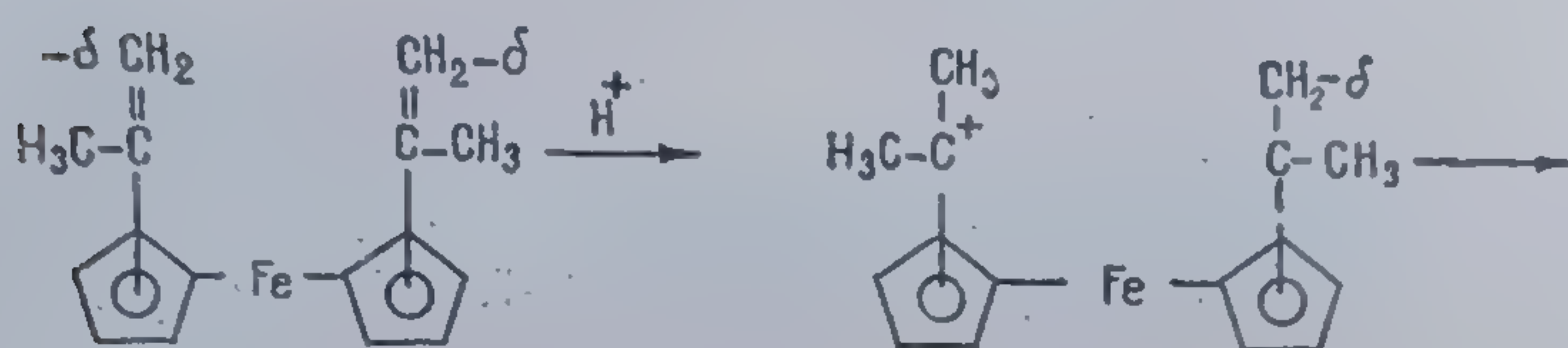
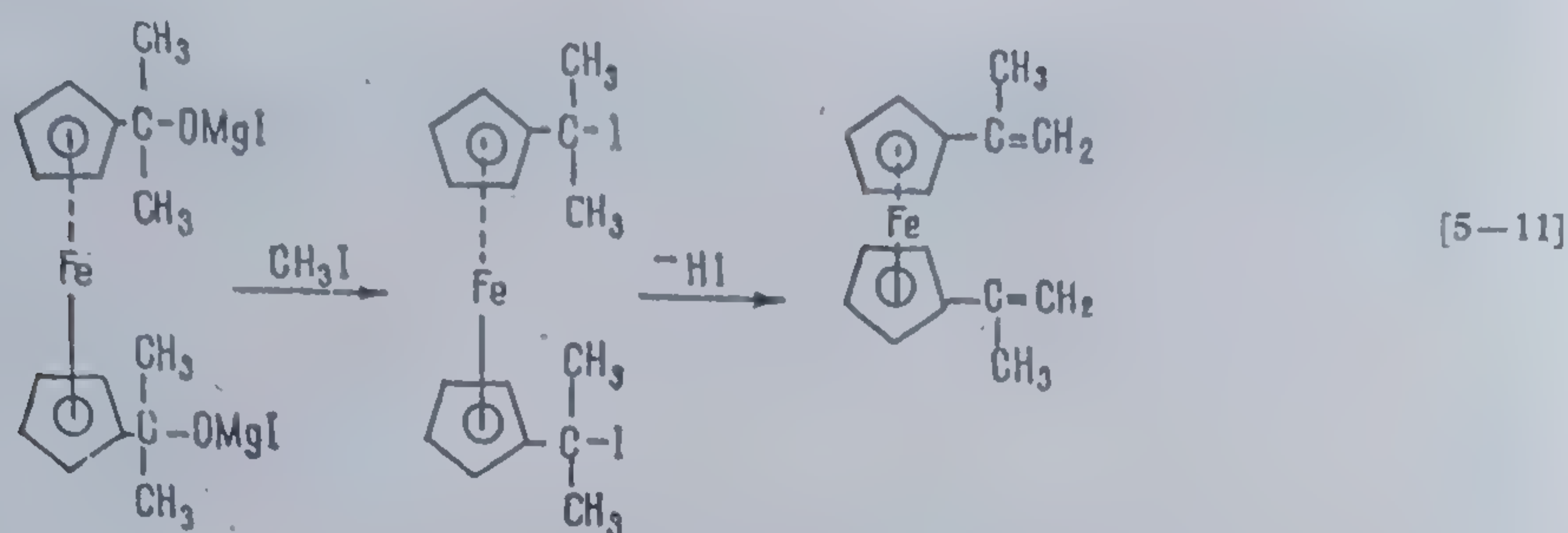
În acest scop autorii prepară mai întâi monomerul, în condițiile sintezei *Grignard* (ecuația [5-11]).

Polimerizarea compusului nesaturat se produce ionic și anume cationic, utilizând  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  drept catalizator (ec. [5-12]).

Polimerii astfel obținuți se caracterizează funcție de compoziția lor elementară prin mase moleculare cuprinse între 6 900 și 250 000 și prezintă termostabilitate ridicată.

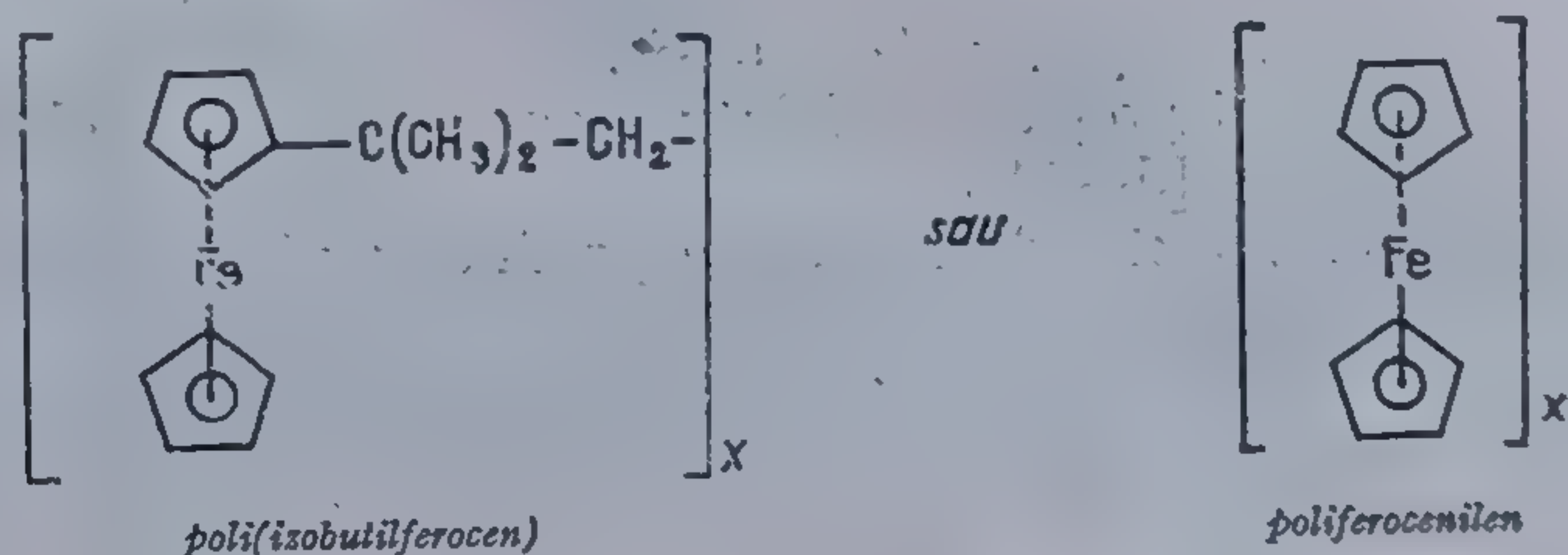




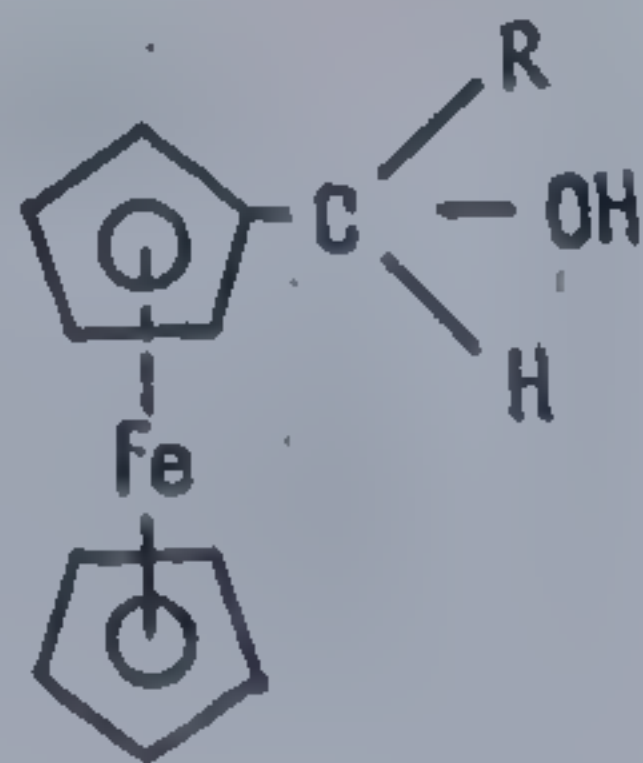


Polimerizarea acestor monomeri poate fi realizată și pe cale anionică în prezența  $\text{LiAlH}_4$  drept catalizator, dar cantitatea de polymer formată este redusă.

*Poliferoceni* s-au sintetizat și folosind reacția de polirecombinare rezultând compuși de forma [49]:

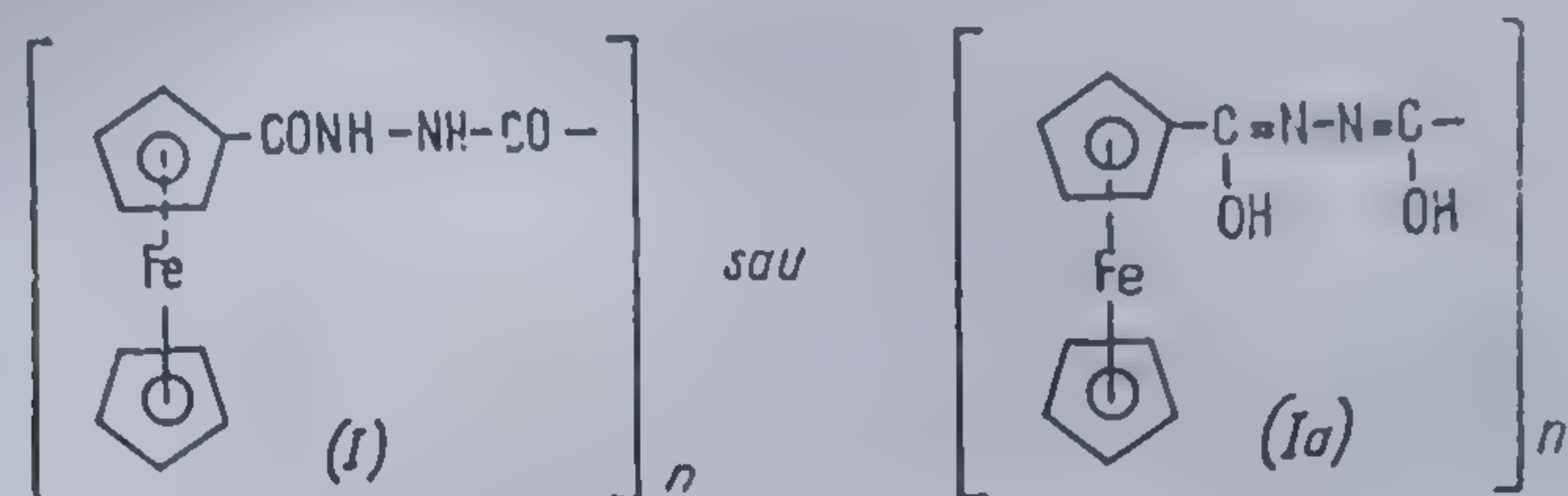


O altă reacție stînd la baza sintezei polymerilor de ferocen este condensarea grupelor funcționale caracteristice. Plecînd de la *ferocencarbinoli* și conducînd condensarea în soluție sau topitură se obțin compuși macromoleculari prin eliminarea hidroxililor. Asemenea monomeri pot fi reprezentați sub forma [388, 389]:

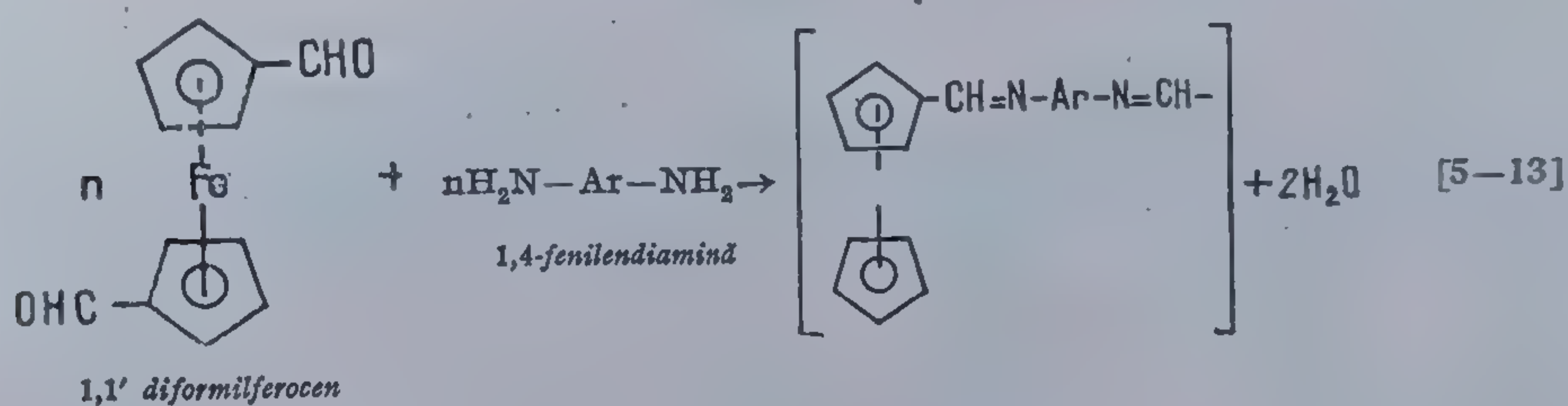




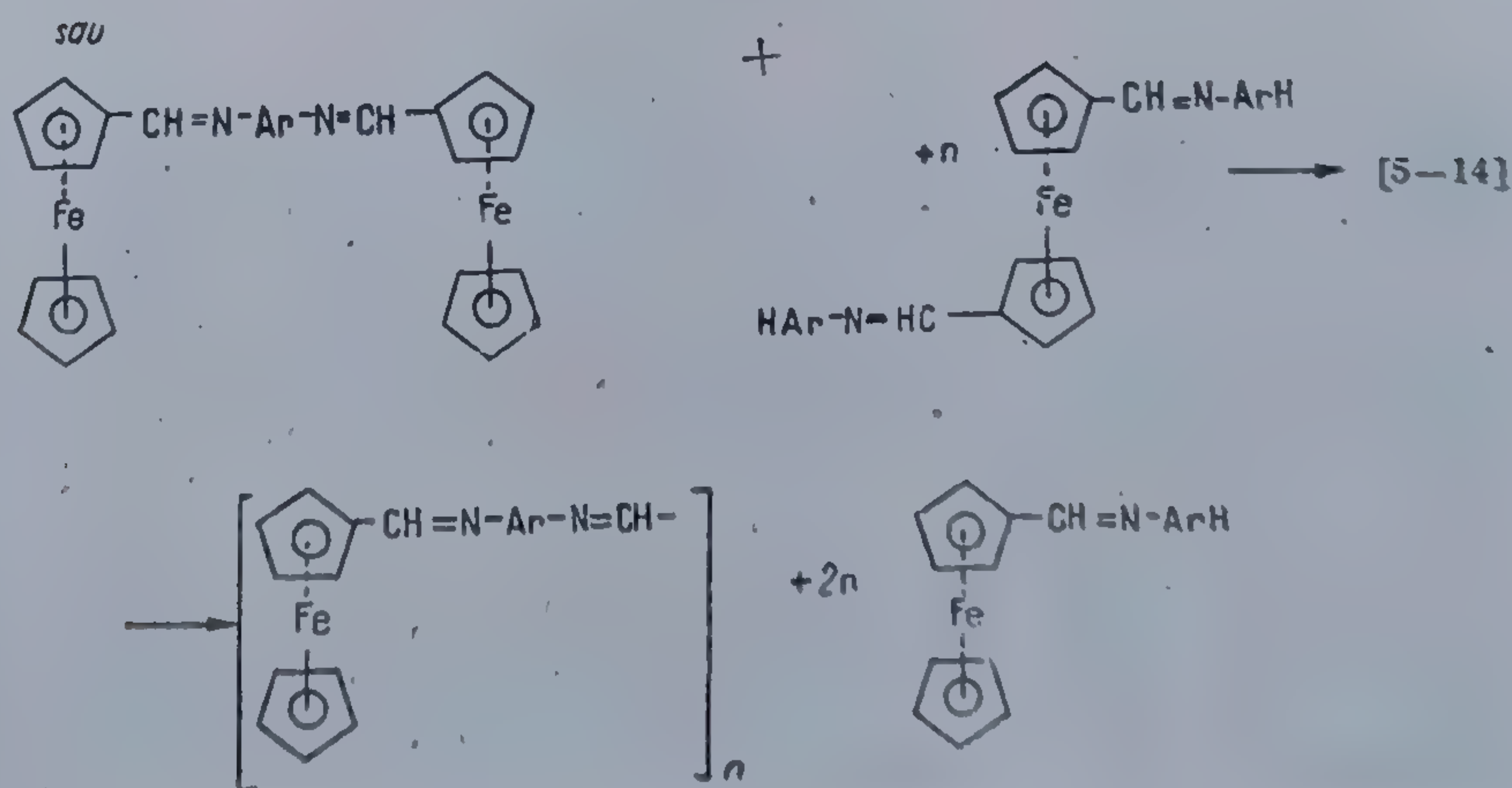
Ulterior, utilizând același principiu A. H. Fraser și F. T. Wallenberger sintetizează carboxihidrazide de tip I și Ia [391—392]:



Recent E. W. Neuse și colab. obțin, plecând de la derivați de ferocen dotați cu grupe funcționale reactive, poliazometine și polihidrazide de ferocen [394, 395]:

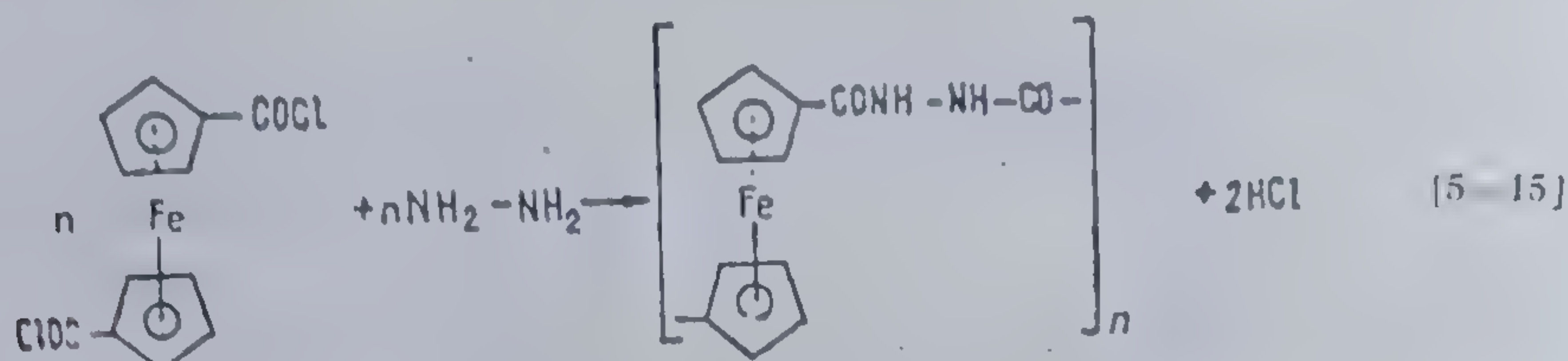


sau

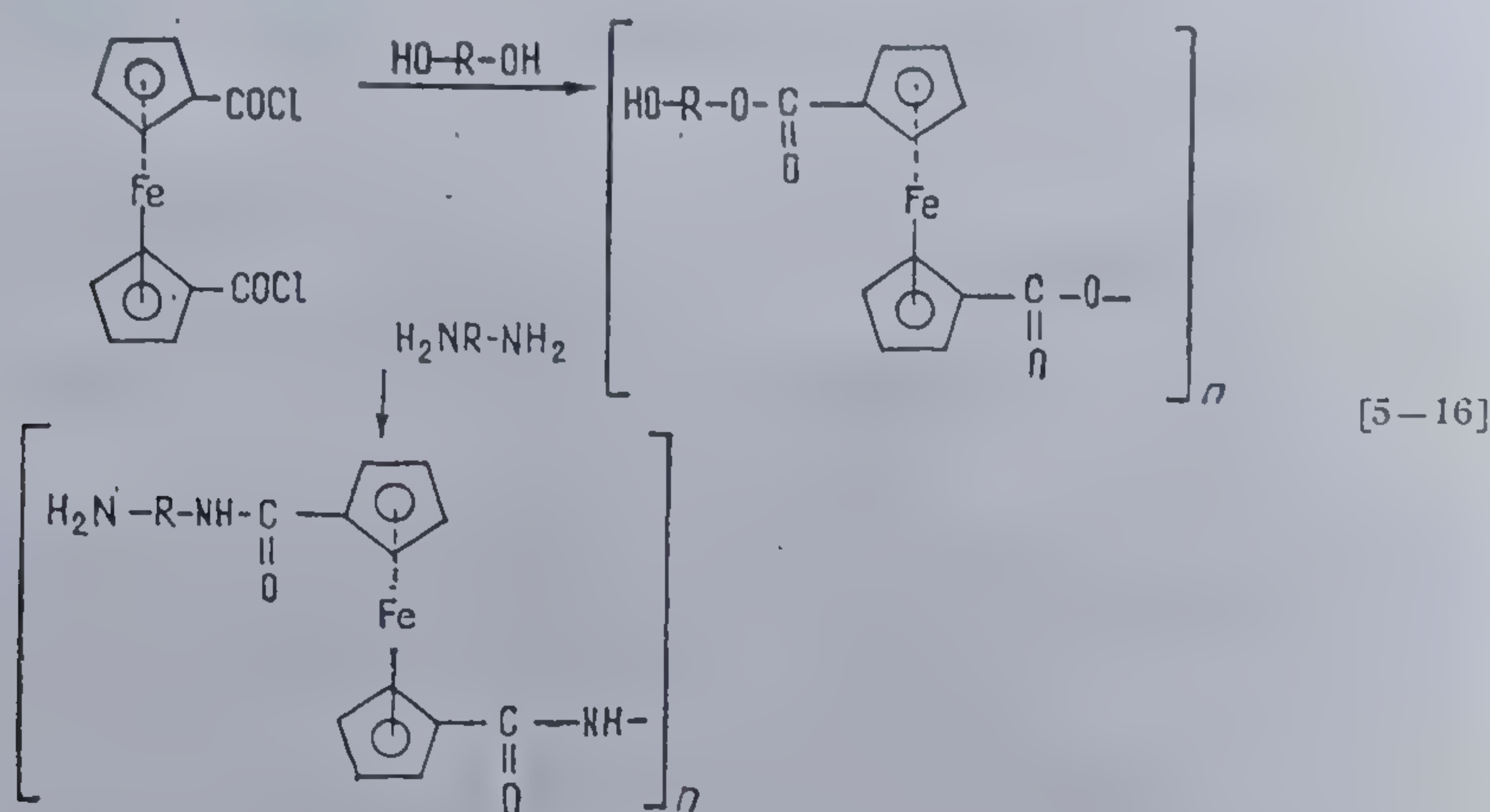




Polimerii astfel obținuți au atins mase moleculare de 2 000—3 000. Sinteza polihidrazidelor de ferocen s-a condus stoechiometric între 11' (diclor-carbonil)ferocen și hidrazină, în soluție la 3—5°C.



Notăm în sfârșit un model de obținere a poliesterilor și poliamidelor plecând de la 11' (diclordicarbonylferocen) [395]:



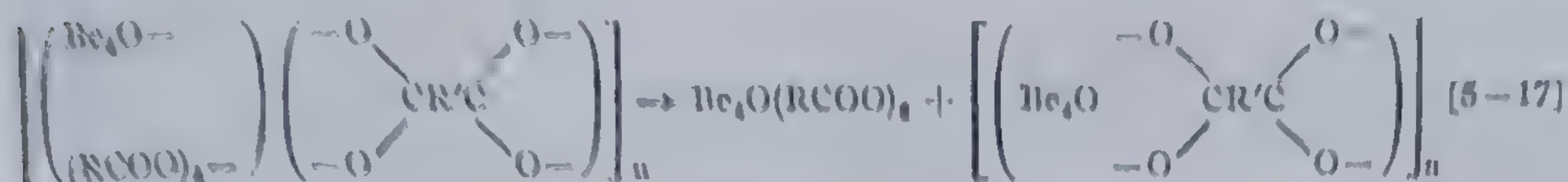
Carboxilații bazici de beriliu de tipul  $\text{Be}_4(\text{ORCOO})_6$ , aparținând clasei metalelor bivalente manifestă termostabilitate relativ ridicată. Primele încercări de a obține polimeri de coordinație pe bază de carboxilați (succinat bazic de beriliu) au dus la substanțe cu mase moleculare coborâte, corespunzătoare prin proprietățile lor unor structuri tridimensionale.

În scopul obținerii unor macromolecule termostabile s-a cercetat posibilitatea și condițiile de înlocuire a resturilor bibazice din derivații de beriliu cu altele monocarboxilice, realizându-se astfel reacții între acetat, propionat, benzoat de beriliu și dicloranhidridele acizilor adipic, betaetiladipic, sebacic, izoftalic, tereftalic, etc. care prin încălzire conduc la pulberi cu grade de polimerizare reduse (4—6).

Polimerii conținând resturi acide exclusiv alifatică manifestă elasticitate limitată, iar prin plastifiere cu mici cantități de solvent pot fi trasi în fire scurte. Termic, ei rezistă fără descompunere până la temperatura de 400°C; în schimb în aceste condiții se produce disproporționarea macro-



moleculelor liniare trecând în structuri tridimensionale. Această reacție decurge chiar la temperatura camerei:

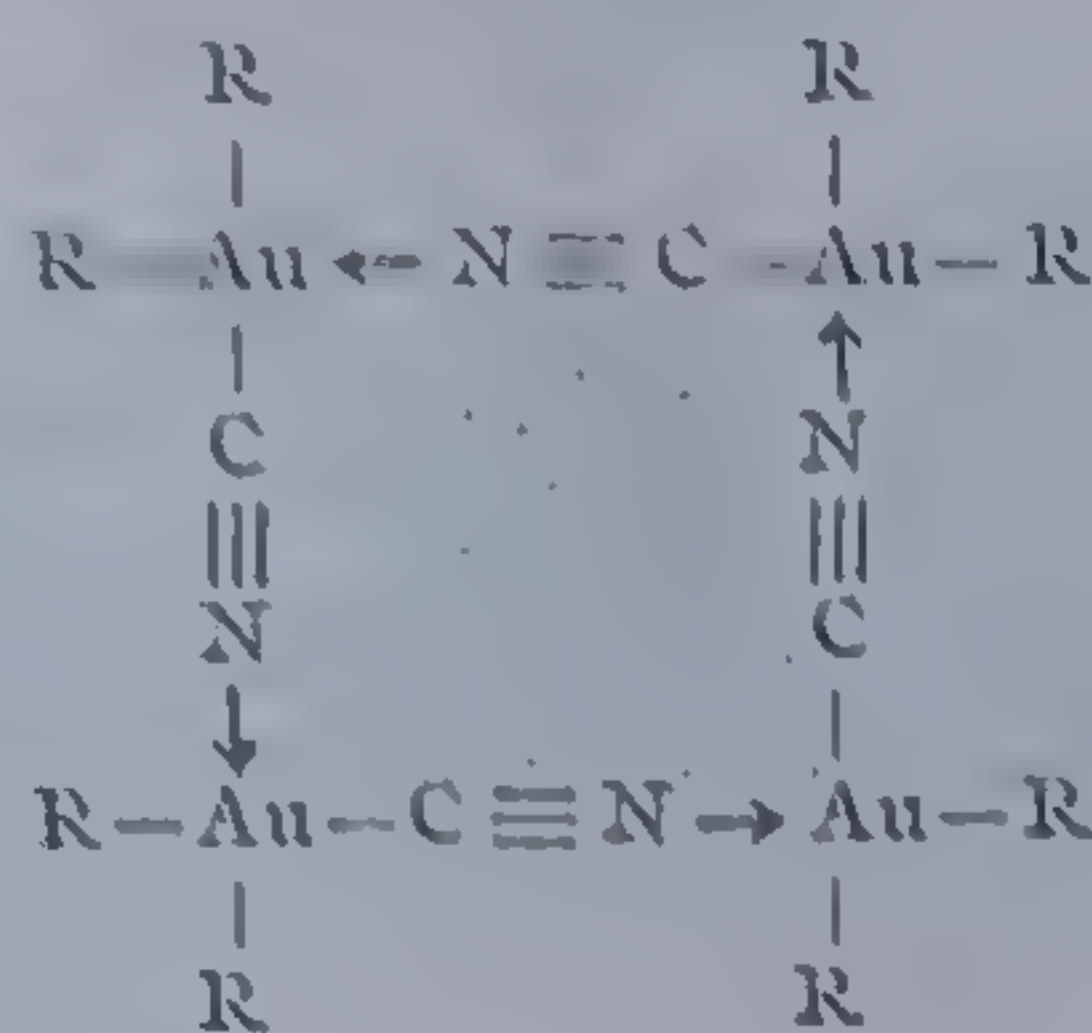


Polimerii pe bază de acizi aromatici sînt în oarecare măsură mai stabili la reacții de disproporționate. Totuși la 340°C această reacție decurge relativ ușor.

Policoordinația în stare topită a propionatului bazic de beriliu cu acizii sebacic, adipic, tereftalic generează polimeri tridimensionali insolubili.

### 5.1.2. Compuși chelați formați din cicluri mici

Unii compuși manifestă în mod surprinzător capacitatea de a forma preferențial cicluri mici în defavoarea lanțurilor liniare. O asemenea comportare este caracteristică compuşilor de forma  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AuCN}$ , capabili să închidă cicluri tetramere [396, 397]:



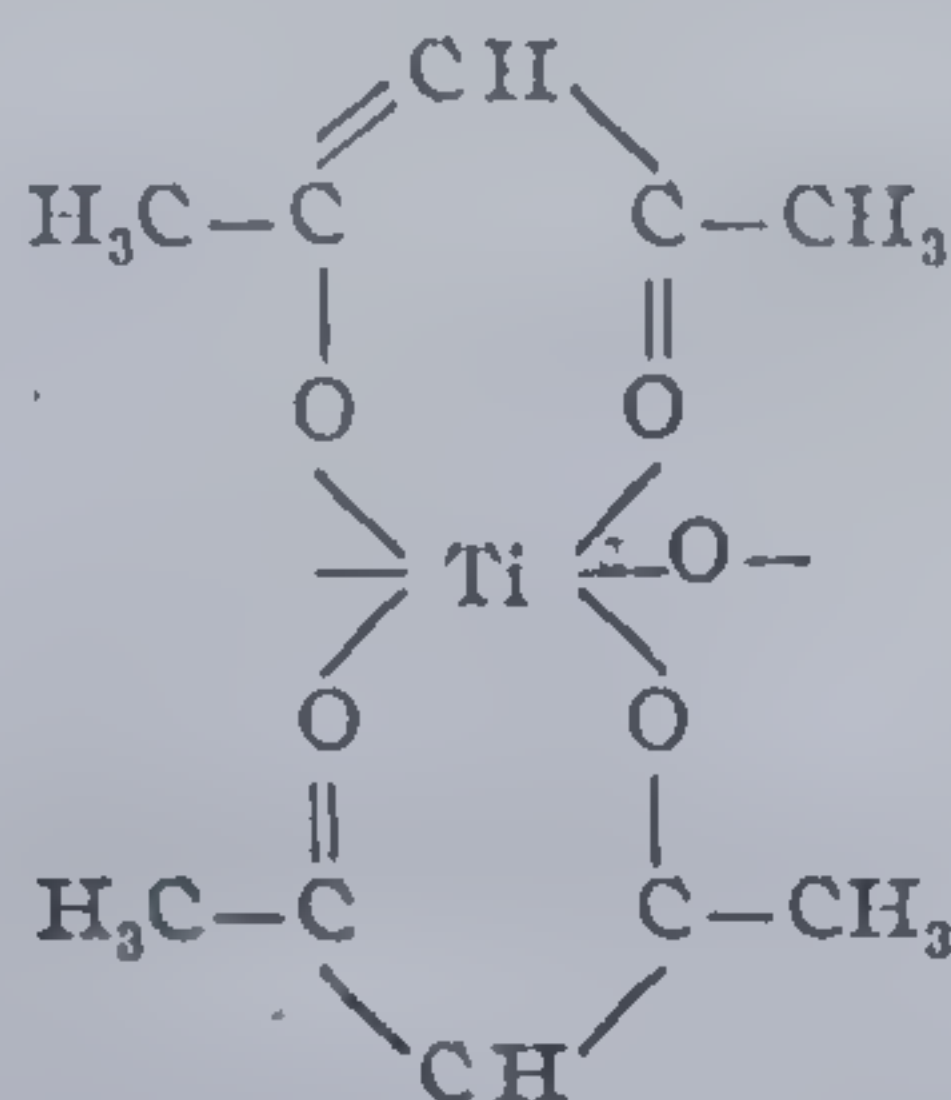
### 5.1.3. Polimeri simplu legați (puntați)

Formarea ciclurilor este asigurată de tipuri caracteristice de grupări și legături care prin distribuții electronice specifice imprimă tensionări structurii pe care o generează, favorizînd formarea ciclurilor. Este cazul mai ales al cianurilor, și ftalocianinelor.

Alteori apare însă posibilitatea formării structurilor polimere simplu punctate ca în cazul monomerilor chelați de titan:  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$



sau  $\text{Ti}[(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O})]$ , ce conțin de obicei ca liganzi 8. chinoline sau dibenzoilmetan:

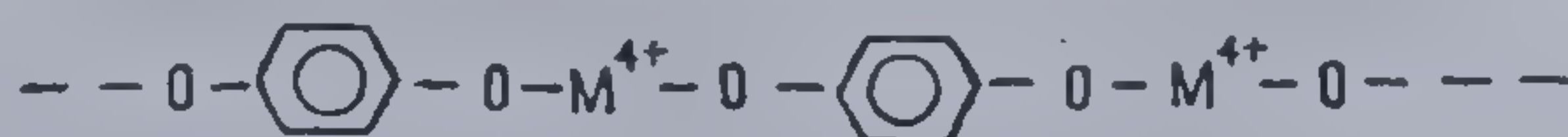


De asemenea compuși similari pe bază de aluminiu:



Asemenea structuri pot fi liniare sau tridimensionale, după cum aluminiul se manifestă ca metal tetra- sau hexacoordinat.

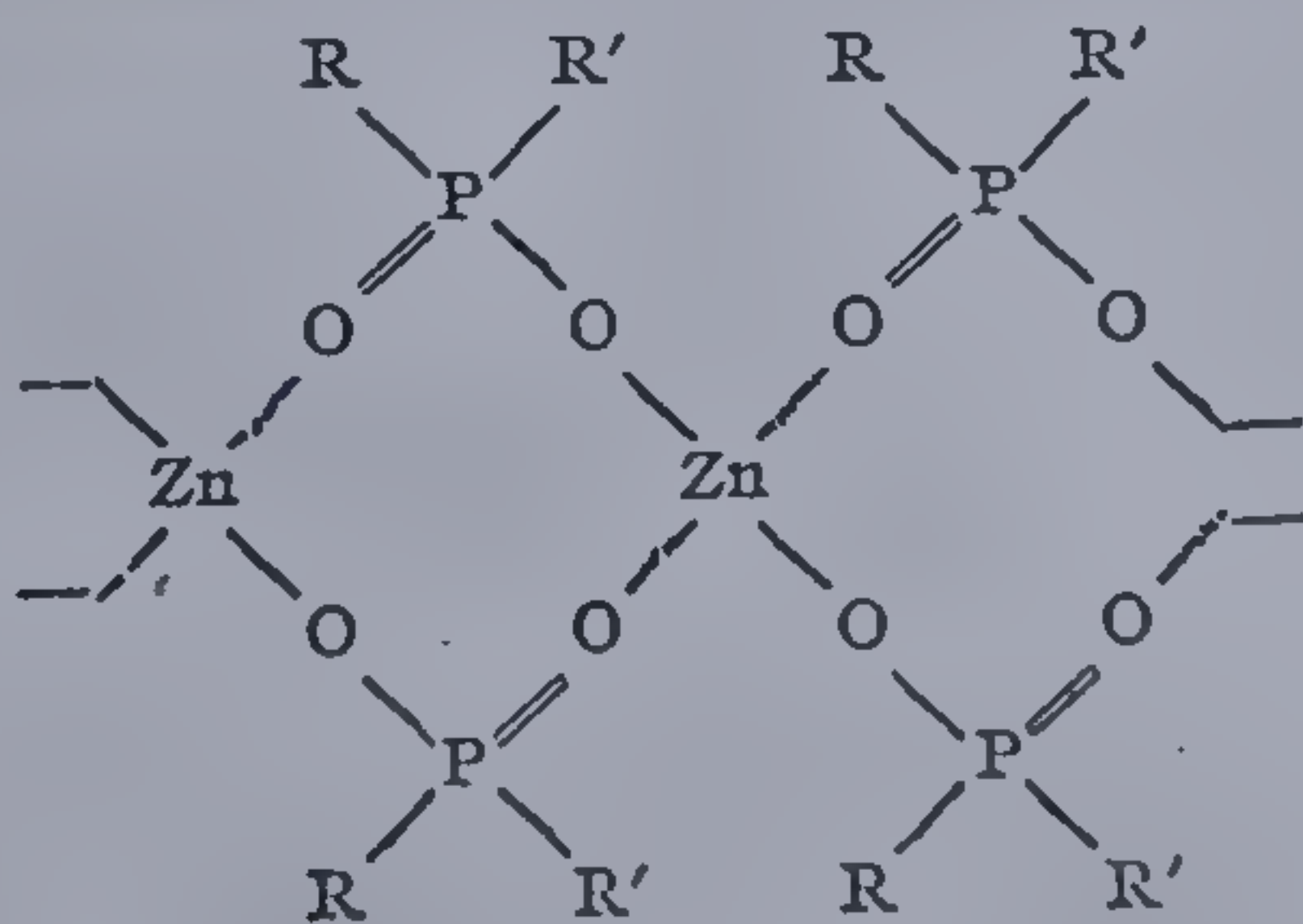
Drept punți neutre de legătură între ionii metalici au fost propuse resturi de dioxan sau pirazină, obținându-se compuși de forma:



#### 5.1.4. Polimeri dublu punctați

S-au făcut încercări de sinteză a unor polimeri prezentând punți duble între ionii metalici, în măsură să elimine posibilitățile de formare a ciclurilor, sau de obținere a catenelor rigide.

Un astfel de polimer rezultă prin reacția acetatului de zinc cu acidul metilfosfinic:  $[\text{Zn}(\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}_2)]_n$  în care  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ , structura corespunzând formulei:

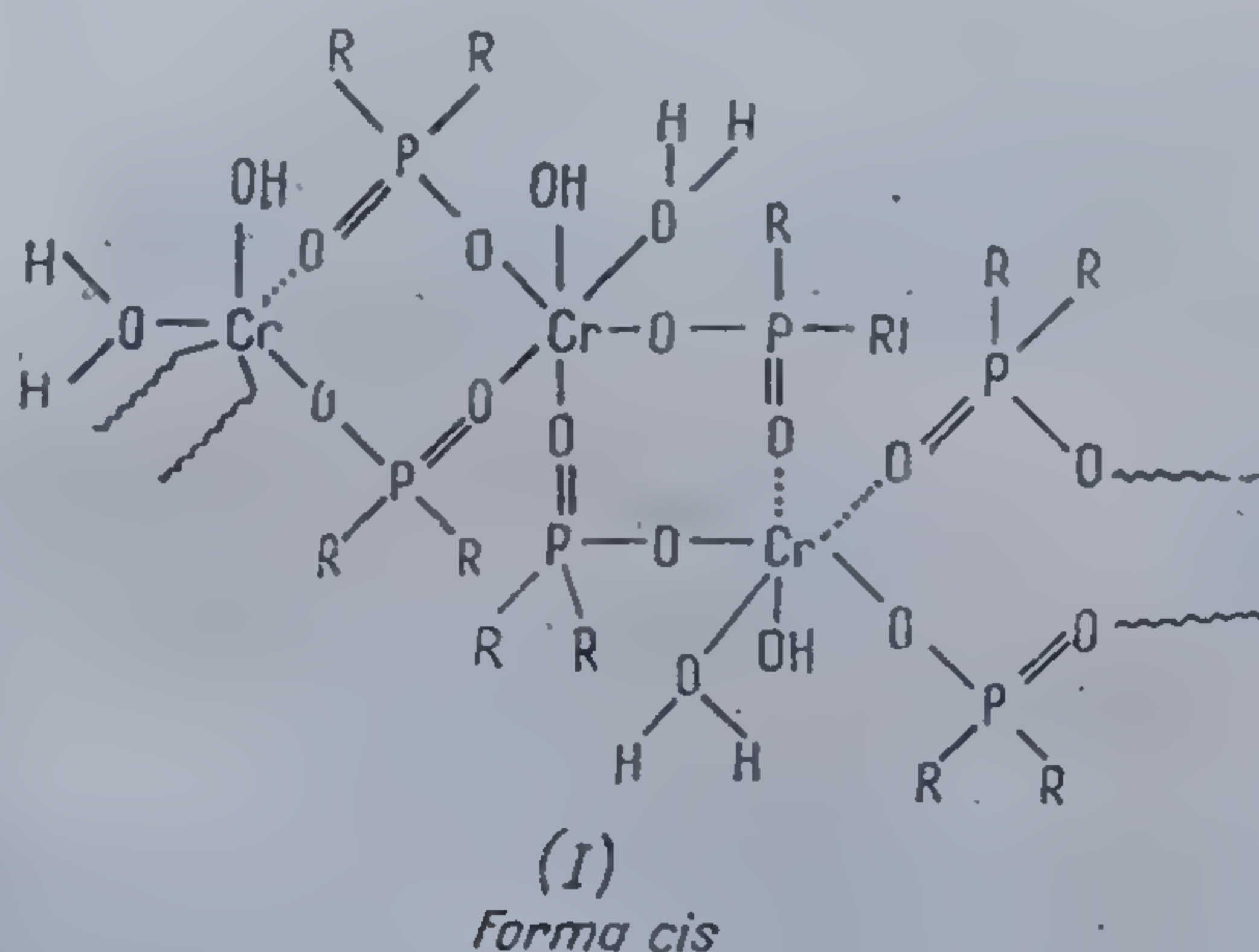


Interesanți sînt compușii de acest tip, caracteristici metalelor hexacoordinate, care prezentînd două poziții terminale libere sînt înclinate spre forme stereoizomere diferite.

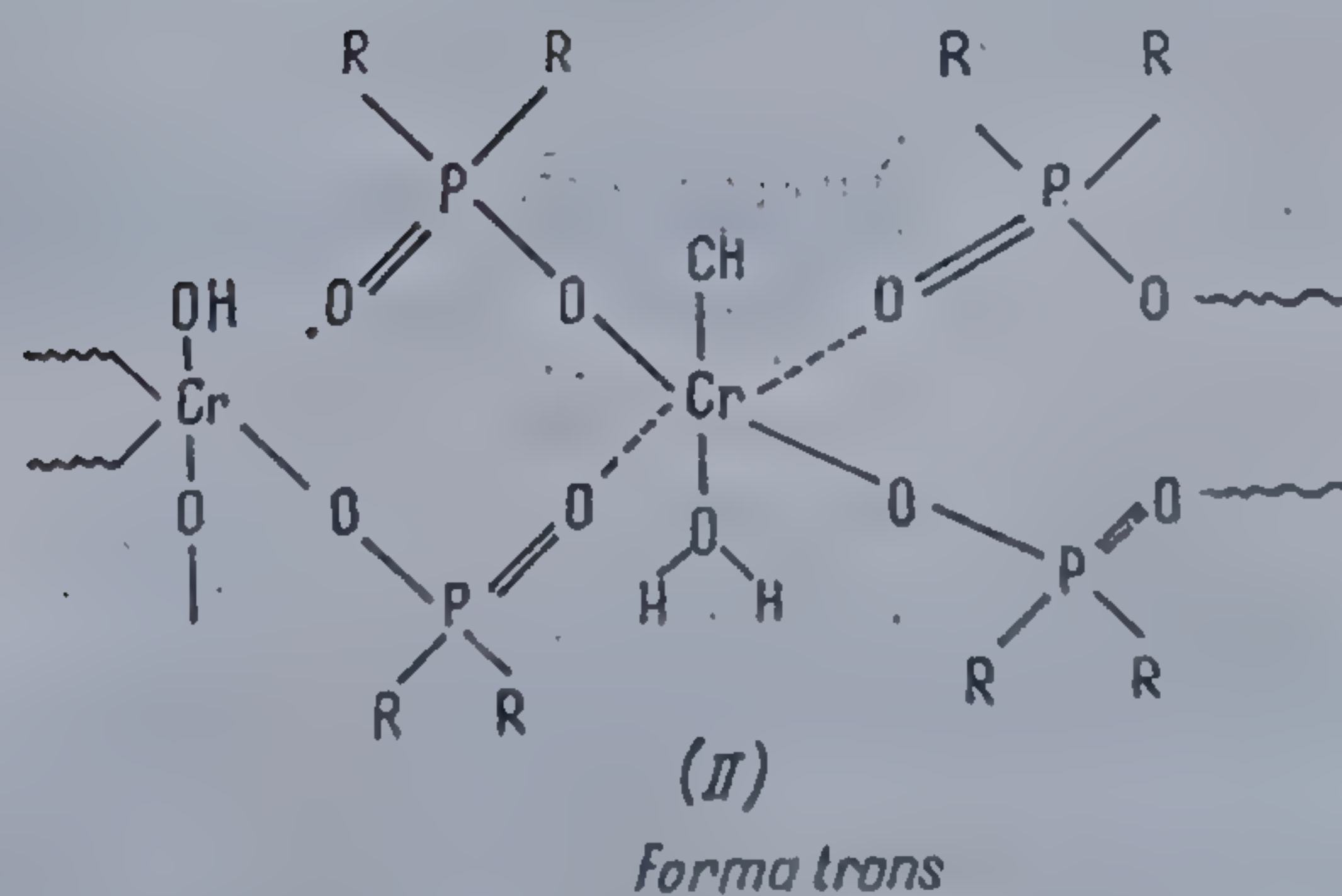


Din această categorie face parte produsul format prin topirea tris(acetilacetonatului) cromului trivalent cu acid difenilfosfinic, în raportul 1 : 2. Din cauza existenței grupului chelat unitățile structurale nu se pot încatena liniar, sub formă de lanțuri rigide, ci iau forme de zig-zag sau spirale. Acest polimer corespunde structurii:  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2)]_n$ , se descompune la aproximativ  $300^\circ$  fără topire, este solubil și are o masă moleculară de 10 000.

Oxidarea cu aer a difenilfosfinatului cromului bivalent, furnizează un alt polimer dublu punctat de forma:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2)]_n$ , similar celui precedent, dar diferind prin aceea că grupul acetilacetonat este înlocuit cu o moleculă de apă și un oxidril. Este de asemenea infuzibil, solubil în cloroform, se plastificază cu ftalat de bis(2-metoxietil) sau tricrezilfosfat. Masa moleculară depășește 10 000. Spre deosebire însă de cazul anterior, în acest polimer neexistând o structură tensionată între două grupe vecine sînt posibile configurații *cis*(I) și *trans* (II) [361]:



sau :



Un caz interesant de polimer cu structură dublă punctată, dovedită prin studii cu raze X este cel al unui compus al manganului



$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{OPCl}_2\text{O})_2]_n$  în care *grupele fosfodichlorate* sînt legate de ioni metalici, iar două molecule de acetat de etil ocupă pozițiile *cis* ale manganului [398].

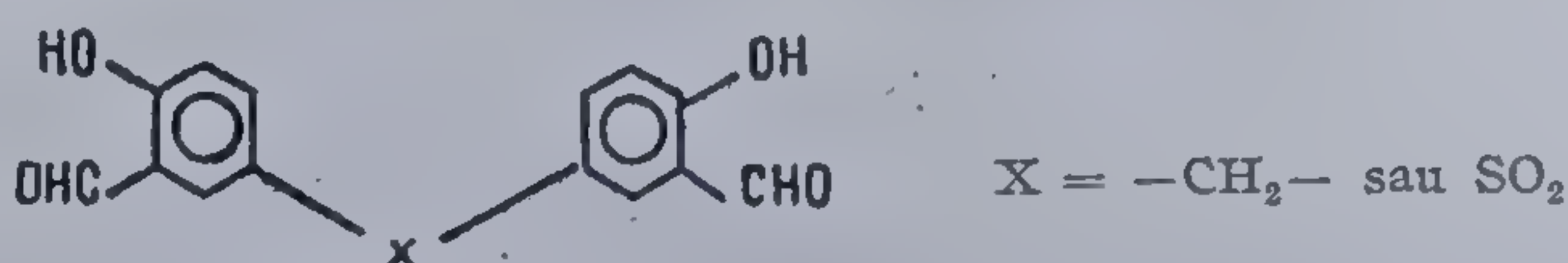
### 5.1.5. Polimeri chelați cu liganzi macromoleculari

Reacția ionilor metalici cu un ligand macromolecular poate fi utilizată pentru prepararea polimerilor de coordinație.

M. T. T e y s s i é, într-un studiu referitor la poli(metacriloilcetonă) găsește că aceasta este capabilă să formeze compuși de coordinație cu Ba, Mg, Mn(II), Ni și Cu(II) [400].

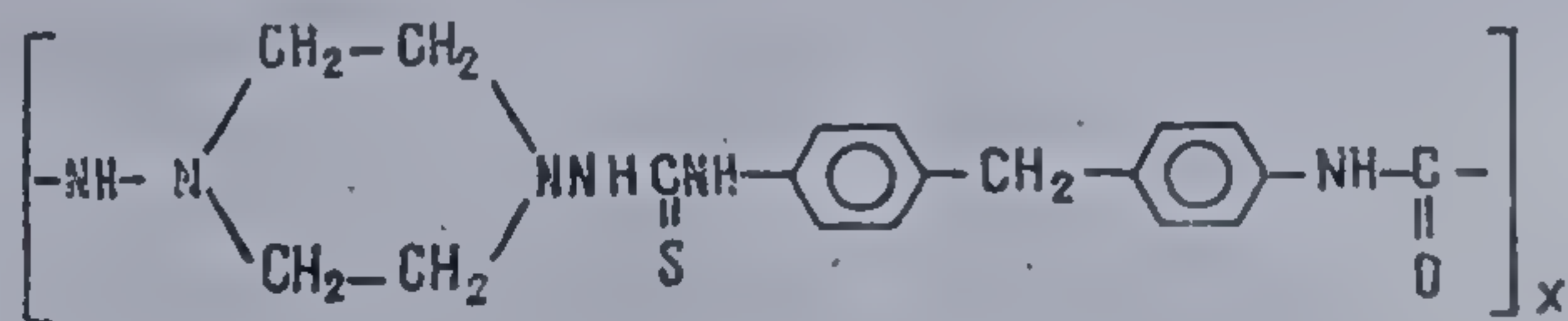
Tratarea poli(metacrilatului de metil) cu hidroxilamină îl transformă în *poli(acid acrilohidroxamic)*. Frațiunile cu masă moleculară coborîtă ale acestui polimer complexează cu numeroși ioni metalici. Astfel cu ioni fierului trivalent se obține un polimer insolubil în care trei unități macromoleculare se unesc la un ion de fier. Structurile rezultate prezintă caracter reticulat datorită faptului că fierul trivalent este hexacoordinat.

Tot ca liganzi macromoleculari acționează și poli(bazele Schiff) mai ales cele obținute din aldehidă salicilică și o diamină. Asemenea compuși pot fi reprezentați prin :



Încălzind soluția lor cu *o*-fenilendiamină rezultă un polimer Schiff cu masa moleculară 10 000, capabil să reacționeze cu ioni metalici.

Polimeri cu proprietăți deosebit de interesante se consideră cei pe bază de nichel, plumb și cupru, ai derivatului :



Polimerii cu nichel generează pelicule, iar cei conținând cupru sînt filabili.

Direcțiile principale de utilizare a polimerilor de coordinație se bazează pe proprietățile lor catalitice, electrice, de termostabilitate, schimbătoare de ioni.

Astfel cîțiva polimeri ai ftalocianinelor prezintă proprietăți semiconductoare, cei conținînd grupul ferocen pot acționa ca schimbători de electroni, derivații de cupru și nichel ai ditiooxamidei și *p*-dihidroxibenzochinonei se utilizează ca substanțe polarizante. Carboxilații moliбdenului bivalent, fos-



finatii, sulfonatii dublu legati în polimeri de coordinație (polimeri dublu punctați) sînt lubrifianti solizi.

Deși cele mai numeroase eforturi au fost concentrate pentru obținerea polimerilor termostabili, există doar puțini compuși macromoleculari de coordinație utilizați în acest scop.

## Bibliografie

- [1] K. A. Andrianov Brevet URSS, 55, 899, 1937
- [2] K. A. Andrianov J. Org. Himii 8, 1255, 1938
- [3] K. A. Andrianov Prom. Org. Himia 6, 203, 1939
- [4] ××× Brevet S.U.A. 225 821 8; 225 82 19; 2258, 220; 225, 221/1941
- [5] E. Rochow, W. Giliam J. Am. Chem. Soc. 63, 798, 1941
- [6] K. A. Andrianov, Him. i. Technol. polimerov 4, 26, 1960
- [7] K. A. Andrianov J. Polymer Sci. 52, 257, 1961
- [8] K. A. Andrianov *Polimeri s neorgan glavn. țepiami molecul* Moskva, Izd. A.N. S.S.S.R. 1962
- [9] G. F. A. Stone, V. A. G. Graham *Inorganic Polymers* London Academic Press, 1962
- [10] Ia. K. Sîrkin *Uspehi himii* 28, 903, 1959
- [11] W. N. Lipscomb *Boron hidrides*. New-York, Benjamin Inc. 1963
- [12] K. A. Andrianov, L. M. Hananașvili, I. Haiduc O. sposobnosti elementov obrazovivati polimeri s neorgan. țepiami molecul în: *Progress polim. himii* 1968 izd. Nauka Moskva, 1969
- [13] D. L. Venezky *Encycl. Polymer Sci. Technol.* 7, 664, 1967
- [14] L. Pauling *The Nature of the Chemical Bond and the structure of Molecules and Crystals*. New-York, Third Edition Cornell Univ. Press. Ithaca, 1960
- [15] T. L. Cottrell *The Strenghts of the Chemical Bonds*. London Butherworth Sci. Publ. 1958
- [16] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953
- [17] I. Haiduc *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*. București. Ed. Acad. R.P.R. 1960
- [18] I. Haiduc J. Org. Himii, 30, 1395, 1960
- [19] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Hananașvili *Uspehi Himii* 32, 539, 1963
- [20] H. S. Bauer, J. Beach J. Am. Chem. Soc. 63, 1394, 1940
- [21] H. Steinfink, B. Post, J. Fankuchem *Acta Crystall.* 8, 420, 1955
- [22] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 1721, 1962
- [23] R. Hazekamp, T. Michelsen. *A. Vis Acta Crystall.* 14, 548, 1961
- [24] M. W. Dongill J. Chem. Soc. 5471, 1961
- [25] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 300, 1962
- [26] P. S. Kipping J. Chem. Soc. 101, 2106, 1912



- [27] C. Eaborn *Organosilicon Compounds*, Butterworths Sci. Publ. London 1960
- [28] K. S. Dhor, I. Doron J. Am. Chem. Soc. 80, 753, 1958
- [29] W. Methsics, H. Zeiss J. Am. Chem. Soc. 82, 3324, 1960
- [30] A. E. Flood J. Am. Chem. Soc. 54, 1663, 1932
- [31] A. J. Brydson *Plastics* 22, 384, 1957
- [32] K. Jones, P. M. Lapert Proc. Chem. Soc. 358, 1962
- [33] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 308, 1962
- [34] K. A. Andrianov, V. S. Piclhadze *Vysokomol. Soedin* 4, 839, 1962
- [35] V. Korşak, S. E. Krongauz *Vysokomol. Soedin* 1, 1764, 1959
- [36] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 310, 1962
- [37] L. E. Gefter *Fosfcerg. Monomeri i polimeri* Moskva 1960
- [38] N. I. Jmerova, V. A. Kirsanov J. Org. himii 30, 3044, 1960
- [39] C. A. Chapman, S. W. Holmes, L. N. Poddak, T. H. Searle J. Chem. Soc. 1825, 1961
- [40] J. Grunze, K. Dostol, E. Thilo Z. anorg. allg. Chem. 221, 302, 1959
- [41] T. W. Reichle *Tetrahedron Letters* 2, 51, 1962
- [42] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 3480, 1929
- [43] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 2946, 1930
- [44] R. Westrick, C. H. Mac Gillany *Rec. Trav. chim. Pays Bas* 60, 794, 1941
- [45] K. A. Andrianov, J. Ia. Rumba *Vysokomol. Soedin* 4, 1060, 1962
- [46] E. Hornbaker, F. Conrad J. Org. Chem. 24, 1958, 1959
- [47] E. R. Bartolomew, G. R. Eykamp, W. E. Gibbs *Rubber Chim. Technol.* 32, 1623, 1959
- [48] F. Henglein, R. Lang, L. Schmaek *Makromol. Chem.* 22, 103, 1957
- [49] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza element-org. polimerov*, Izd. Nauka, Moskva 1966
- [50] M. I. Kabacinik, E. N. Tvetkov J. Org. Himii 31, 684, 1961
- [51] H. Brown J. Polymer Sci. 44, 9, 1960
- [52] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov, G. I. Kurcikina *D.A.N. S.S.S.R.* 140, 122, 1961
- [53] S. H. Dandegaouker, W. Gerrard, M. F. Lappert J. Chem. Soc. 2076, 1959
- [54] J. M. Davidson, C. M. Frenck *Brit. Pat.* 898. 740, 1962, citat in [56]
- [55] W. Gerrard *Trans. J. Plastics Inst.* 35, 117, 509, 1967
- [56] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman *Vysokomol. Soedin.* 10, A, 6, 1389, 1968
- [57] K. A. Andrianov, G. A. Kurakov, L. M. Hananaşvili, T. A. Lomonosova J. Org. Himii 33, 1294, 1963
- [58] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. seria Khimic.* 472, 1966
- [59] L. N. Jinkina, V. V. Severnii, T. F. Altuhova *Plast. Massy* 1, 26, 1969
- [60] A. G. Dynamit-Nobel *Meth. Pat. Appl.* 6, 513, 376/1966; 670637/1966 Belg. citat in [56]
- [61] W. Gerrard, M. Goldstein, C. H. Marsh, J. Appl. Chem. 13, 239, 1963 E. P. Mooney
- [62] A. N. Nesmeianov *Periodiceskaia sistema elementov D.I. Mendeleeva i org. himia* Moskva Izd. A.N. SSSR 1959
- [63] V. V. Korşak J. VHO im Mendeleeva, 7, 122, 1962



- [64] J. Bonnot Rev. Inst. trans. Pétrole 18, N1, 83, N.2, 284, 1963
- [65] A. A. Berlin, N. G. Matveeva Uspekhimii 29, 277, 1960
- [66] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963
- [67] I. Haiduc Uspehi himii 30, 1124, 1961
- [68] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, L. L. Luneva Vysokomol. Soedin 1, 1764, 1959
- [69] R. G. Charles J. Polymer Sci. A1, 267, 1963
- [70] J. P. Wilkins, E. I. Wittbecker Pat. American 2659711 c.a. 48, 11109
- [71] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol Soedin, 2, 662, 1960
- [72] M. E. B. Jones, M. F. Lynch, D. A. Tornton, R. F. Webb Makromol. Chem. 50, 232, 1961
- [73] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. A. Artemova, T. M. Babcintser, S. A. Pavlova Vysokomol. Soedin 3, 1116, 1961
- [74] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol. Soedin 3, 1456, 1961
- [75] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, Vysokomol. Soedin 4, 821, 1962
- [76] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, P. N. Gribkova, V. A. Vasnev Vysokomol. Soedin. 3, 1203, 1961
- [77] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D. T. Morozova Vysokomol. Soedin 3, 1500, 1961
- [78] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, V. I. Volkov Vysokomol. Soedin 4, 20, 1962
- [79] V. V. Korşak, A. A. Slinkin, S. V. Vinogradova, T. M. Babcintser Vysokomol. Soedin 3, 1624, 1961
- [80] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova Vysokomol. Soedin 4, 492, 1962
- [81] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, M. G. Vinogradov, Izv. A.N. SSSR, OHN, 1473, 1962
- [82] A. A. Berlin, L. G. E. Cerkaşina, E. I. Balabanov Vysokomol. Soedin 4, 376, 1962
- [83] M. J. S. Dewar, A. M. Tabati J. Am. Chem. Soc. 85, 1874, 1963
- [84] S. Konda, I. Saito Bull. Soc. Japan, 30, 192, 1958
- [85] E. Berg, A. Alam Anal. Chim. Acta. 28, 126, 1963
- [86] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle, Izv. A.N. SSSR OHN, 2261, 1959
- [87] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle Vysokomol. Soedin. 4, 860, 1962
- [88] V. N. Odnoralova, G. I. Kudreavţev Vysokomol. Soedin. 4, 1314, 1962
- [89] B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin J. Am. Chem. Soc. 84, 3200, 1962
- [90] \* \* \* Chem. eng. News 40 N 31, 52, 1962
- [91] N. A. Gluhov, M. M. Koton, Iu. V. Mitin Vysokomol. Soedin. 2, 791, 1960
- [92] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, G. V. Popova Vysokomol. Soedin 4, 566, 1962.
- [93] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 4, 91, 1962
- [94] K. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 233, 1958
- [95] C. S. Marvel, I. H. Rassweiler J. Am. Chem. Soc. 80, 1197, 1958
- [96] C. S. Marvel, M. M. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 6600, 1958



- [97] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova D.A.N. SSSR, 138, 1353, 1961  
[98] R. W. Kluiber, J. W. Lewis J. Am. Chem. Soc. 82, 5777, 1960  
[99] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov Vysokomol. Soedin. 5, 1771, 1963; 6, 729, 1964  
[100] L. E. Mattison, M. S. Philipps, L. Alfred, J. Kazan J. Polymer Sci. 54, 117, 1961  
[101] V. V. Korşak, A. M. Sladkov, L. K. Luneva, I. A. Bulgakova Vysokomol. Soedin. 5, 1288, 1963  
[102] V. V. Korşak, K. K. Mozgova Uspchl. Himii 28, 788, 1959  
[103] B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocone J. Am. Chem. Soc. 84, 1749, 1962  
[104] A. J. Saracenko, B. P. Block J. Am. Chem. Soc. 85, 2018, 1963  
[105] H. E. Podall, T. H. Lapalucci J. Polymer Sci. B 1, 457, 1963  
[106] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 4, 91, 1962  
[107] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 2, 1557, 1960  
[108] V. V. Korşak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva D.A.N. SSSR, 132, 360, 1960  
[109] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. A. Artemova, T. M. Babcin-tser, S. A. Pavlova Vysokomol. Soedin. 3, 1117, 1960  
[110] V. V. Korşak, E. S. Krongaus, P. N. Gribkova Izv. Akad. Nauk O HN., 1638, 1962  
[111] S. L. Sosin, V. V. Korşak, V. V. Rode, V. P. Alekseeva, T. N. Ba-linova Vysokomol. Soedin. 10, A, 1, 127, 1968  
[112] S. L. Sosin, V. V. Korşak, V. P. Alekseeva Vysokomol. Soedin. 6, 745, 1964  
[113] V. P. Alekseeva, V. V. Korşak, S. L. Sosin Vysokomol. Soedin. 10 A, 1, 90, 1969  
[114] N. S. Veazankin, G. S. Kālinina, O. A. Kruglaia, G. A. Razuvaev J. Obsc. Himii 38 (c) 4, 906, 1968  
[115] K. A. Andrianov, S. C. Iakuşkina, N. N. Terentieva Vysokomol. Soedin. 10 A, 8, 1721, 1968  
[116] D. W. Aubrey, M. F. Lappert J. Chem. Soc. 2927, 1959; Proc. Chem. Soc. 59, 1959  
[117] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney J. Chem. Soc. 113, 1962  
[118] W. Gerrard, E. F. Mooney, D. E. Platt J. Appl. Chem. 13, 127, 1963  
[119] R. W. Kluiber, J. W. Lewis J. Am. Chem. Soc. 82, 5777, 1960  
[120] Y. Minoura, K. Shiina, H. Harada J. Polymer Sci. 18, 543, 1955  
[121] G. Greber, T. Joachim Angew. Makromol. Chem. 2, 133, 1968  
[122] D. Seyferth Metaloorg. Soedin. s vinilnoi grupoi Izd. Mir Moskva 1964  
[123] J. W. Lenarz, H. R. Snyder J. Am. Chem. Soc. 82, 2169, 1960  
[124] D. L. Bailey, W. T. Black, M. L. Dunhan Pat. Anglia, 819245, 1959 c.a. 54, 12638, 1960  
[125] J. W. Curry J. Am. Chem. Soc. 78, 1686, 1956  
[126] J. W. Curry J. Org. Chem. 26, 1308, 1961  
[127] S. H. Wagner Pat. SUA, 2632013, 1953, c.a. 48, 2760, 1954  
[128] × × × Pat. Franţa 1437798, 1967, c.a. 66, 19033, 1967  
[129] M. Kanazashi Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 44, 1955  
[130] K. Kojima Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 663, 1958



- [131] V. V. Korşak, A. M. Poliakov, M. V. Vlodin, V. F. Mironov, A. D. Petrov DAN, SSSR, 128, 960, 1959
- [132] A. D. Petrov, M. V. Vlodin Izv. Akad. Nauk. SSSR OIN, 939, 1959
- [133] A. M. Poliakov, M. A. Clumnevski D.A.N. SSSR 130, 1037, 1960
- [134] D. D. Smith Pat. SUA 2, 884, 433, 2, 884, 434, 1959 c.a. 53, 16586, 1959
- [135] T. Taurata, S. Inoui, H. Komura Makromol. Chem. 112, 58, 1968
- [136] E. F. Greckin, A. V. Kalahina Pat. URSS 176417, 1967
- [137] S. Fujii, H. Iamaki, T. Matsuda Radiat. Res. 33, 2, 238, 1968
- [138] I. Tauda, S. Kobayashi, T. Otsu J. Makromol. Sci. Chem. 1, 6, 1025, 1968 c.a. 68; 115018, 1968
- [139] R. S. Arimoto, A. C. Haven J. Am. Chem. Soc. 77, 6295, 1955
- [140] Y. H. Chen, M. Fernandez, — Refajo, H. G. Cassidi J. Polymer Sci. 40, 433, 1959
- [141] M. G. Baldwin, K. E. Johnson J. Polymer Sci. A 1, 2091, 1967
- [142] W. P. Fitzgerald, Jr. Dissert. Abstr. 24, 2687, 1964
- [143] T. P. Vistiakova Uspehi Himii 12, 2137, 1967
- [144] R. Wanck, M. A. Doran Chem. Ind. 1165, 1961
- [145] N. S. Nametkin, A. V. Popciev, S. Durgarian J. Polymer Sci. C. Polymer Symposia, 4, 1053, 1963
- [146] M. R. Stober, K. W. Michael, J. L. Speier J. Org. Chem. 32, 2740, 1967
- [147] I. Yoshio J. Polymer Sci. A 1, 6, 1643, 1968
- [148] N. S. Nametkin, C. G. Durgarian, G. Filipova D.A.N., SSSR, 177, 14, 853, 1967
- [149] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966
- [150] V. V. Korşak, A. D. Petrov, V. F. Mironov, A. M. Poliakova Izv. AN. SSSR OHN, 178, 1959
- [151] Bordon Co Pat. SUA 3356616, 1967; Organometal Comp. 12, 806, 1968
- [152] A. M. Shur, A. P. Donya Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 198, 1968
- [153] T. A. Alekseeva Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 226, 1968
- [154] D. I. Ageev, A. I. Ezrielev, E. S. Roskin Vysokomol. Soedin. A, 11, 2460, 1968
- [155] V. A. Karghin, M. E. Bogdanov, E. P. Serneva Vysokomol. Soedin. A, 10, 2, 429, 1968
- [156] T. Asahara, N. Yoda Kogyo Kagaku Zasshi 70, 11, 1974, 1967, c.a. 68, 115005, 1968
- [157] S. Fujii Rad. Res. 33, 2, 249, 1968
- [158] T. Skwarski, T. Wodka Zesz. Nauk. Polytechn. Lodz. Wlok. 16, 55, 1967; c.a. 68, 115037, 1968
- [159] V. I. Kodalov Tr. Inst. Khim. AN SSSR Ural 13, 85, 1966 c.a. 68, 87638, 1968
- [160] I. A. Krivoseva, A. I. Razumov, B. Y. Teitel-Baum, T. A. Iagfarova Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1960, 1966
- [161] K. A. Andrianov, A. S. Koltkova, L. M. Hananashvili J. Obse. Himii XXXVIII (c), 1, 175, 1968
- [162] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966



- [163] V. V. Korşak, A. M. Sladkov, L. K. Luneva *Izv. Akad. Nauk. SSSR OIH* 2251, 1962
- [164] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, V. P. Mironov, A. D. Petrov, E. S. Tambovţeva *Izv. Akad. Nauk. SSSR OIH* 1116, 1959
- [165] A. M. Poleakova, V. V. Korşak, M. D. Sucikova, V. M. Vlodin, N. A. Ciuracovski *Vysokomol. Soedin.* 2, 1360, 1960
- [166] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, V. M. Vlodin, V. P. Mironov, A. D. Petrov *DAN SSSR* 128, 1960, 1959
- [167] N. P. Grecikin *DAN SSSR* 133, 592, 1960
- [168] N. A. Adrova, M. M. Koton, V. A. Klages *Vysokomol. Soedin.* 3, 1041, 1961
- [169] J. G. Noltes, G. J. Kerk *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 80, 623, 1961
- [170] V. V. Korşak, V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, Ma-jui-Jan *Vysokomol. Soedin.* 2, 1287, 1960
- [171] L. K. Luneva, A. M. Sladkov, V. V. Korşak *Izv. Akad. Nauk. SH*, 1, 170, 1968
- [172] A. A. Morton, L. D. Taylor *J. Org. Chem.* 24, 1167, 1959
- [173] B. Houvel *Compt. Rend.* 248, 800, 1959; 250, 2209, 1960
- [174] R. N. Smirnov *D. A. N. SSSR* 119, 508, 1958
- [175] V. P. Gruşkova, E. D. Delinskaia, K. A. Kocękov *D. A. N. SSSR*, 129, 109, 1959
- [176] A. Zihlka, A. Eistadt, A. Ottolenghi *Bull. Council. Izrael ALL* 5, 159, 1962
- [177] H. Grohn, R. Paudert *J. Prakt. Chem.* 11, 64, 1960
- [178] V. V. Korşak, K. K. Mozgova, T. M. Babcintser *Vysokomol. Soedin.* 5, 1451, 1963
- [179] A. I. Restano, N. N. Reed *J. Polymer Sci.* 36, 499, 1959
- [180] W. W. Spindler, R. L. Vale *Makromol. Chem.* 30, 85, 1959; 44, 269, 1961
- [181] W. Gerrard *The experimental Approach to the preparation of applicable borazole polymers in: High-temperature Resistance and thermal degradation of polymers. Monograph 13 Soc. of Chem. Ind. London*, 1961, 328
- [182] F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost *Makromol. Chem.* 15, 177, 1955
- [183] W. Gerrard *Chem. Products* 20, 489, 1957
- [184] W. Gerrard, E. Mooney *Chem. Ind.* 227, 1958
- [185] V. V. Korşak, V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, R. M. Ohanezian, A. I. Solomatina *Izv. Akad. Nauk. SSSR SH* 1496, 1963
- [186] G. E. Irish, M. S. Baylerian *Pat. SUA* 2. 996451, 1961
- [187] W. R. Bamford, S. Fordham *High temperature Resistance and thermal degradation of Polymers Symp. Sept. London*, 1960, 127
- [188] W. R. Bamford, S. Fordham *Soc. Chem. Ind. (London) Monograph 13*, 320, 1961
- [189] C. S. Marvel, C. E. Dennon *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1048, 1938
- [190] S. N. Uşakov, P. Tudorin *D.A.N. SSSR*, 153, 366, 1963
- [191] M. E. D. Hillman *J. Am. Chem. Soc.* 85, 982, 1963
- [192] J. Cazes *Compt. Rend.* 247, 2019, 1958
- [193] A. E. Hoffmann, W. M. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* 81, 580, 1959
- [194] W. Lenarz, H. Snyder *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2169, 1960



- [195] J. Pellon, H. L. H. Schwind, M. J. Guinard, W. Thomas J. Polymer Sci. 55, 161, 1961
- [196] F. Balacco Pat. Ital. 474. 135, 1952
- [197] D. Aubrey, M. F. Lappert Proc. Chem. Soc. 148, 1960
- [198] O. C. Musgrave Chem. Ind. 1152, 1957
- [199] V. V. Korşak, Ma-Jui-Jan, V. A. Zameatina Vysokomol. Soedin. 4, 192, 1962
- [200] W. Gerrard, P. F. Griffey J. Chem. Soc. 3170, 1960
- [201] W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rathenburg J. Appl. Chem. 12, 373, 1962
- [202] K. A. Andrianov, A. A. Jdanov D.A.N. SSSR, 138, 361, 1961
- [203] M. Wick Kunststoffe 50, 433, 1960
- [204] ××× Pat. R.F.G. 1097134, 1961
- [205] K. A. Andrianov DAN. SSSR, 151, 1093, 1963
- [206] R. L. Vale J. Chem. Soc. 2252, 1960
- [207] K. A. Andrianov, V. S. Tihonov, L. H. Hananaşvili, Han-En-Tse, Han-Iu-Iu Plast. Massy 12, 25, 1962
- [208] K. A. Andrianov, L. M. Hananaşvili, V. S. Tihonov Plast. Massy 1, 21, 1963
- [209] H. C. Brown Hydroboration, W. A. Benjamin INC New-York, 1962, 4 citat în (49)
- [210] B. M. Mihailov, V. F. Pozdreev Izv. Akad. Nauk. SSSR, OBN 1475, 1962
- [211] A. M. Nesmeianov, R. A. Sokolnik *Metodi elementoorg. Himii, bor, aliuminii, galii, indii, tallii* Moskva, Izd. Nauka, 1964, 6
- [212] A. W. Langengayer, P. C. Moews Jr., R. F. Porter J. Am. Chem. Soc. 83, 1337, 1961
- [213] J. Economy, R. Anderson Inorg. Chem. 5, 989, 1966
- [214] H. R. Anderson Jr. Patent SUA, 2871216, 1959
- [215] V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, L. G. Komarova Int. Congres IUPAC Moskva 1965, D 11, 56
- [216] R. H. Tolmiskoetler, R. Didcenko Pat. SUA 3. 236819, 1966
- [217] V. V. Korşak, N. A. Zameatina, N. I. Bekasova Izv. Akad. Nauk. SSSR, SH 1648, 1963
- [218] J. E. Mulvaney, J. J. Blomfield, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 62, 59, 1962
- [219] V. V. Korşak, T. M. Frunze, A. A. Izîneev, V. V. Kuraşev Vysokomol. Soedin. 7, 285, 1965
- [220] V. V. Korşak, N. I. Bekasova, V. A. Zameatina, G. I. Aristarhova Vysokomol. Soedin. 3, 521, 1961
- [221] ××× Pat. SUA 2945841, 1960; Pat. francez, 129, 905, 1962
- [222] A. Levy, J. E. Williamson, L. W. Steiger J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 26, 1961
- [223] T. Wartik, R. M. Rosenberg J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 388, 1957
- [224] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 239, 1959



- [225] ××× Pat. SUA 2941008, 1960, c.a. 20878, 1960 Pat. SUA 2944085, 1960, c.a. 54, 24, 400, 1960
- [226] R. Adams Inorg. Chem. 2, 1087, 1963
- [227] J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen J. Polymer Sci. 2, 3113, 1964
- [228] A. F. Jigaci, M. V. Sobolevski, I. G. Sarişvili, B. A. Akimov Plast. Massî 5, 20, 1965
- [229] J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. S. Cohen J. Polymer Sci. Pt. A, 2, 3135, 1964
- [230] J. Green, M. M. Fein, N. Mayes, G. Donovan, M. Israel, M. S. Cohen J. Polymer Sci. Pt. P2, 987, 1964
- [231] B. A. Akimov, N. I. Bekasova, A. F. Jigaci, V. A. Zameatina, V. V. Korşak, I. G. Sarişvili, M. V. Sobolevski Plast. Massî 11, 168, 1965
- [232] R. P. Alexander, H. S. Schroeder Angew. Chem. 76, 278, 1964
- [233] S. Papetti, B. Schaeffen, H. I. Froscianier, T. L. Heying, I. R. Reiner Inorg. chem. 3, 1444, 1964
- [234] R. P. Alexander, H. S. Schroeder Inorg. Chem. 5, 1460, 1960
- [235] Z. M. Frolova, I. G. Sarişvili, L. A. Cisteakova, A. F. Jigaci, M. V. Sobolevski Plast. Massî 2, 44, 1967
- [236] M. V. Sobolevski, A. F. Jigaci, I. G. Sarişvili, K. P. Grinevici, S. S. Beiul Plast. Massî 4, 19, 1966
- [237] M. V. Sobolevski, A. F. Jigaci, I. G. Sarişvili, K. P. Grinevici, V. N. Sireatskaia, E. M. Kozîreva Plast. Massî 1, 21, 1966
- [238] D. Graftein, J. Dvorak Inorg. Chem. 2, 1128, 1963
- [239] S. Bresadola, F. Rossetto, G. Togliavini Chem. Comm. 623, 1966
- [240] Farbwerke Hoechst A. G. vorm Meister Lucins & Bruming Pat. englez 772. 480, 1957; c.a. 51, 12549, 1957
- [241] C. W. Theobald Pat. S.U.A. 2. 744.074, 1956; c.a. 50, 17492, 1956
- [242] Hardman & Holden Ltd, J. Rinse Pat. englez 772.144, 1957; c.a. 51, 12549, 1957
- [243] Chem. Werke Albert Pat. englez 740.576, 1956; c.a. 50, 10448, 1956
- [244] K. C. Pande, R. C. Mehrota Z. Anorg. Allg. Chem. 286, 291, 1956
- [245] Peter Lunt & Co. Ltd, E. J. Lusch Pat. englez 573.083, 1945; c.a. 4894, 1949
- [246] J. Rinse Ind. Chem. Eng. 56, 5, 42, 1964
- [247] A. L. Mc Clorskey, R. J. Brotherton, W. G. Woods, W. D. English ş.a. W.A.D.C. Tesch. Rept. 59—761 (dec. 1959) p. 117—200 citat în (13)
- [248] Koninklyike Ind. Maatschoppi, Woorscheen, van der Landie N.V. Pat. Engl. 783.679, 1957; c.a. 526850, 1958
- [249] K. A. Andrianov, M. V. Novikov Vysokomol. Soedin. 1, 1390, 1959
- [250] T. R. Patterson, F. J. Pavlick, A. A. Baldoni, R. L. Frank J. Am. Chem. Soc. 81, 4213, 1959
- [251] A. W. Lanbengayer, J. D. Smith, E. G. Ehrlich J. Am. Chem. Soc. 83, 542, 1961
- [252] E. Wiberg, A. May Z. Naturforsch. 106, 232, 1955
- [253] A. W. Lanbengayer, K. Wade, G. Lengnick Inorg. Chem. 1, 632, 1962



- [254] A. W. Lanbengayer, J. Am. Chem. Soc. Spc. Publ. 15, 85, 1961
- [255] M. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckman Jr., D. W. Moore Can. J. Chem. 41, 1359, 1963
- [256] W. G. Patterson, M. Onyzchuk Can. J. Chem. 41, 1872, 1963
- [257] R. Ehrlich, A. R. Joung, B. N. Lichtstein, D. D. Perry Inorg. Chem. 3, 628, 1964
- [258] J. J. Jones, W. S. Mc. Donald Proc. Chem. Soc. 366, 1962
- [259] R. D. Crain, P. E. Koenig W. A.D.L. Tech. Rept. 59-427, 15, 1960
- [260] F. S. Kipping, E. Sands J. Chem. Soc. 119, 830, 1921
- [261] F. S. Kipping J. Chem. Soc. 123, 2590, 1923
- [262] R. J. Thompson J. Chem. Soc. (London) 1908, 1953
- [263] S. Y. Tannenbaum J. Am. Chem. Soc. 76, 1027, 1954
- [264] T. Tanaka, J. T. Watase J. Chem. Phys. 22, 1268, 1954
- [265] W. Noll *Chimia și tehnologia siliconilor* Ed. Tehnică, București, 1969
- [266] H. Gilman, G. E. Dunn Chem. Reviews 52, 77, 1953
- [267] A. A. Skinner Trans. Faraday. Soc. 41, 645, 1945
- [268] K. A. Andrianov, B. G. Zasin, N. V. Perțova Vysokomol. Soedin. (A) X, 1, 46, 1968
- [269] D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc. 68, 356, 1946
- [270] M. V. Sobolevski, D. V. Nazarova, M. B. Lotarev Plast. Massî 12, 30, 1968
- [271] J. F. Brown, L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz J. Am. Chem. Soc. 82, 6194, 1960
- [272] ××× Ind. Plast. Mod. 10, 10, 51, 1958
- [273] O. R. Pierce, G. W. Hobb Brook, O. J. Johannson, C. J. Saylor, E. D. Brown Ind. Eng. Chem. 52, 783, 1960
- [274] W. Postelnek Ind. Eng. Chem. 50, 1602, 1958
- [275] ××× *Novie Kauciuki* M.I.L. 1958
- [276] V. V. Korşak Uspehi Himii 29, 569, 1960
- [277] V. V. Korşak *Progrese în chimia polimerilor* Ed. Șt. București, 1968
- [278] ××× Chem. Age. 81, 781, 1959
- [279] A. Richard Kunststoffe-Plastics 10, 134, 1963
- [280] D. B. Braum Angew. Chem. 73, 197, 1961
- [281] E. V. Kuharskaia, A. D. Fedoseev Uspehi Himii 32, 1113, 1963
- [282] M. A. Bulatov, S. S. Spasski, S. G. Mișina Vysokomol. Soedin. 5, 343, 1963
- [283] C. R. Krüger, E. G. Rochow J. Polymer Sci. Pt. A, 2, 3179, 1964
- [284] R. Minné, E. G. Rochow J. Am. Chem. Soc. 82, 2625, 5628, 1960
- [285] M. Billy Compt. Rend. 246, 433, 1958
- [286] I. Haiduc Bull. Soc. Chim. France 489, 1960
- [287] M. Billy, Bull. Soc. Chim France 1653, 1960
- [288] M. Billy Bull. Soc. Chim. France 183, 1960
- [289] R. Schwarz, W. Sexaner Ber. 59, 333, 1926
- [290] A. Pflugmacher, H. Dahmen, H. Knoblauch, Angew. Chem. 69, 97, 1957



- [291] A. Pflugmacher, C. Dahmen, Z. Anorg. Chem. 290, 184, 1957
- [292] D. Ia. Jinkin, G. N. Malinova, J. V. Gorislavskaja, M. V. Sobolevski Plast. Massi 12, 17, 1964
- [293] G. Greber, Z. Metzinger Makromol. Chem. 39, 217, 1960
- [294] L. E. Guselnikov, Iu. P. Egorov, N. S. Nametkin, L. S. Polak, T. I. Cernişova Vysokomol. Soedin. 8, 1400, 1965
- [295] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594, 1944
- [296] K. A. Andrianov, A. K. Dabagova Izv. Akad. Nauk SSSR, OZhN, 1767, 1959
- [297] K. A. Andrianov, V. V. Severnii D.A.N. SSSR, 134, 1347, 1960
- [298] K. A. Andrianov, V. V. Severnii, B. G. Savin Izv. Akad. Nauk SSSR, OZhN, 1456, 1961
- [299] K. A. Andrianov, A. K. Dabagova, N. N. Sarvili J. Obsc. Himii XXXVIII, 2, 388, 1968
- [300] K. A. Andrianov, L. A. Gavrikova, E. F. Rodionova Izv. Akad. Nauk, SSSR, SH, 8, 1786, 1968
- [301] H. Niebergale Makromol. Chem. 52, 218, 1962
- [302] J. E. Mulvaney, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 50, 541, 1961
- [303] M. Wiek Kunststoffe 50, 433, 1960
- [304] I. K. Stavitski, S. N. Borisov, V. A. Ponomarenko Vysokomol. Soedin. 3, 1, 1502, 1959
- [305] S. N. Borisov, M. G. Sviridova Vysokomol. Soedin. 8, 50, 1961
- [306] F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmak Makromol. Chem. 22, 103, 1957
- [307] S. Jacobs Compt. Rend. 238, 1825, 1954
- [308] W. Mettesics, H. Zeiss J. Am. Chem. Soc. 82, 3324, 1960
- [309] S. M. Jivuhin, E. D. Dudikova, N. B. Psyalkovskaia J. Obsc. Himii 33, 2958, 1963
- [310] M. M. Koton, T. M. Kiseleva D.A.N. SSSR, 130, 86, 1960
- [311] S. Hashimoto, I. Furukawa, T. Yamagawa, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. 64, 1682, A 103, 1961
- [312] S. Hashimoto, I. Furukawa Sci. Engng. Rev. Doshisha Univ. 2, 1, 67, 1961
- [313] Y-Mei-Han, T. Ia. Jarova, Z. A. Rogovin J. Prikl. Himii 35, 1820, 1962
- [314]  $\times \times \times$  Pat. SUA 2671077, 1954; c.a. 48, 6737, 1954
- [315]  $\times \times \times$  Pat. SUA, 2671079, 1954; c.a. 48, 6738, 1954
- [316] P. B. Bloomfield International Symposium on inorganic polymers 18 th — 21 st July, 1961, Org. by Univ. of Nottingham and the Chem. Soc.
- [317] P. R. Bloomfield Pat. englez 906480, 1962
- [318] V. V. Korşak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva, M. I. Kabacinika, T. Ia. Medvedev Izv. Akad. Nauk. OZhN, SSSR, 880, 1958
- [319] V. V. Korşak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva, Izv. Akad. Nauk Vysokomol. Soedin. 1, 825, 1959
- [320] K. A. Petrov, V. A. Parşina, G. L. Daruze J. Org. Himii 30, 3000, 1960
- [321] K. A. Petrov, V. A. Parşina, G. L. Daruze Himia i primeneniia fosfoorg. soedinenii, Moskva, Izd. A.N. SSSR, 1962
- [322] K. A. Petrov, E. V. Nifantiev, R. G. Golitova Gheterojepnia Vysokomol. Soedin. Moskva, Izd. A.N. SSSR, 1964



- [323] × × × Pat. URSS 152, 572, 1963 Ref. J. himii 23 T, 212 P, 1963  
[324] × × × Pat. englez 834315, 1960, Ref. J. himii, 6 P 308, 1962.  
[325] F. A. Henglein, R. Lang, R. Scheinost Makromol. Chem. 18—19, 102, 1956  
[326] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 445, 1961  
[327] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 83, 549, 1961  
[328] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 582, 1959  
[329] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, A. M. Homutov Sb. trudov cilenov VHO im. Mendeleeva, 3 21, 1955  
[330] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 781, 1959  
[331] × × × Pat. SUA 284, 3570, 1960 Ref. J. himii 17, P 133, 1961  
[332] × × × Pat. RFG 1129697, 1962, Ref. J. himii 24 T 99 P, 1963  
[333] A. Ringsdorf, C. G. Overberger J. Polymer. Sci. 61, 11, 1962  
[334] S. G. Mațoian, A. A. Saakean Vysokomol. Soedin. 3, 1755, 1961  
[335] H. Ringsdorf, C. G. Overberger Makromol. Chem. 44/46, 418, 1961  
[336] W. Kern, R. C. Schulz, D. Braun Chem. Ztg. 84, 385, 1960  
[337] W. Kern, R. C. Schultz, W. Schefer Angew. Chem. 69, 167, 1957  
[338] M. Sorin Rev. de chimie 11, 148, 1960  
[339] B. A. Krenstel, D. E. Ilina, S. A. Adilov Plast. Massi 6, 3, 1963  
[340] A. B. Dabankov, E. V. Zambrovskaja, Z. V. Gurascenko Vysokomol. Soedin. 2, 1330, 1960  
[341] E. B. Trosteanskaia, A. S. Tevlina J. Arm. Himii 15, 402, 1960  
[342] J. I. Cunncen, W. P. Fletcher, F. W. Shipley, R. I. Wood Trans. Proc. Inst. Rubber. Ind. 34/5 N 6 Transactions, 260, 1958, citat în [49]  
[343] J. I. Cunncen, F. W. Shipley J. Polymer Sci. 36, 77, 1959  
[344] J. I. Cunncen, W. F. Watson J. Polymer Sci. 38, 521, 1959  
[345] L. Errede, I. Hoyt J. Am. Chem. Soc. 82, 436, 1960  
[346] × × × Pat. SUA 29114511, 1959. Ref. J. himii 17, P, 144, 1961  
[347] R. W. Lenz, W. K. Carrington J. Polymer Sci. 41, 333, 1959  
[348] R. W. Lenz, C. E. Handlovits J. Polymer Sci. 43, 167, 1960  
[349] R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith J. Polymer Sci. 58, 351, 367, 1962  
[350] D. C. Bradley, E. G. Torrible Can. J. Chem. 41, 134, 1963  
[351] G. T. Morgan, H. K. Drew v.p. 230 J. Chem. Soc. 117, 1956, 1920  
[352] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963  
[353] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 2, 1557, 1960  
[354] A. L. Underwood, W. F. Neuman Analyt. Chem. 21, 1345, 1949  
[355] V. Brezeleanu St. cerc. chim. 6, 381, 1967; 6, 411, 1967  
[356] R. Ralea, R. Popa, II. Rang. Chimia și structura combinațiilor complexe Ed. Didactică și pedagogică București, 1965  
[357] P. Spacu, M. Brezeanu Chimia combinațiilor complexe Ed. Didactică și pedagogică București, 1969



- [358] J. Lewis, R. G. Wilkins *Modern coordination chemistry* New-York, Intersci. Publish. 1964
- [359] L. K. Bersuker, A. V. Ablov *Legătura chimică în combinațiile complexe*. Chișinău 1962
- [360] D. S. Mc. Clure *Advance in the chemistry of the coordinations compounds*, Ed. By Kirschner, 1961
- [361] V. V. Rode *Polimeri chelași* în: Progres polimerol himii 1968. Izd. Nauka Moskva 1969
- [362] B. P. Bloch *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Intersci. Publish. a division J. J. Willey and Sons Inc. N.Y. 1966
- [363] A. A. Berlin, T. T. Matveeva *Uspehi himii* 29, 3, 1960
- [364] H. R. Bailes, M. Calvin *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1886, 1947
- [365] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze *Vysokomol. Soedin.* 5, 1658, 1963
- [366] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, O. V. Vinogradova, K. N. Anisimov, N. E. Kolabova, M. N. Kotova *Izv. Akad. Nauk. SSSR S.H.* 3, 642, 1968
- [367] F. Y. C. Rosotti în: J. Lewis, R. G. Wilkins *Modern Coordination Chemistry* Intersci. Publish. Inc. N.Y. 1960
- [368] S. H. Rose, B. P. Blok, J. E. Davies *Inorg. Chem.* 3, 1258, 1964
- [369] J. S. Oh, J. C. Bailar *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1225, 1962
- [370] R. M. Klein, J. C. Bailar Jr. *Inorg. Chem.* 2, 1190, 1963
- [371] R. G. Charles, E. Horovitz, T. P. Perros *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 211, 1961 *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 139, 1964
- [372] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, T. A. Makarova *Vysokomol. Soedin.* 4, 1137, 1962; 4, 1297, 1962
- [373] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze *Vysokomol. Soedin.* 1005, 1962
- [374] M. E. B. Jones, D. A. Thornton, R. F. Webb, S. Murashi, H. Kubota *Makromol. Chem.* 49, 62, 1961 *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1465, 1962
- [375] L. E. Mattison, M. S. Philipps, L. Alfred, S. Taylor, J. Thompson, B. Sarll *J. Polymer Sci. Pt. A*, 1, 3449, 1963
- [376] B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocone *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1749, 1962
- [377] B. P. Block, G. Barth-Wehsenalp *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 365, 1962
- [378] C. S. Marvel, J. H. Rossweiler *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1197, 1958
- [379] W. C. Drinkard, J. C. Bailar *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4795, 1959
- [380] A. A. Berlin, L. G. Cerkasova, E. I. Balabanov *Vysokomol. Soedin.* 4, 376, 1962
- [381] A. A. Berlin, N. G. Matveeva, A. I. Serle, N. D. Kostrova *Vysokomol. Soedin.* 4, 860, 1962
- [382] T. F. Kealy, P. L. Pauson *Nature*, 168, 1039, 1951
- [383] P. L. Pauson *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2187, 1954
- [384] F. S. Arimoto, A. C. Haven *Pat. SUA* 2821512, 1958; c.a. 52, 6842, 1958
- [385] L. E. Coleman, M. D. Rausch *J. Org. Chem.* 23, 107, 1958



- [386] L. E. Coleman, M. D. Rausch J. Polymer. Sci. 28, 207, 1958
- [387] G. Greber, L. Hollensleben Makromol. Chem. 104, 90, 1967
- [388] S. L. Sosin, V. V. Korşak, T. M. Frunze D A N. SSSR, 179, 5, 1124, 1968
- [389] A. Wende, H. J. Lorkovski Plaste und Kautschuk 10 N1, 32, 1963
- [390] E. W. Neuse, D. S. Trifan J. Am. Chem. Soc. 85, 1952, 1963
- [391] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1137, 1964
- [392] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1147, 1964
- [393] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger Pat. SUA 3.130.182 și 3.130.183, 1964
- [394] E. W. Neuse, H. Rosenberg, R. R. Carlen Macromolecules I, 5, 424 1968
- [395] E. W. Neuse, H. Rosenberg, J. Polymer Sci. Pt A-1, 6, 1567, 1968
- [396] C. H. Pittman Jr. J. Polymer Sci. Pt A-1, 6, 1687, 1968
- [397] G. E. Coates, R. N. Mukherjel J. Am. Chem. Soc. 224, 1963
- [398] R. F. Philips, H. M. Powell Proc. Roy. Soc. (London) S. A. 173, 147, 1939
- [399] J. D. Danicescu, S. E. Rasmussen Acta Chim. Scand. 17, 1971, 1963
- [400] M. T. Teyssié, P. Teyssié J. Polymer Sci. 50, 253, 1961



Partea a treia

**SINTEZA  
COMPUȘILOR  
MACROMOLECULARI  
ORGANICI**

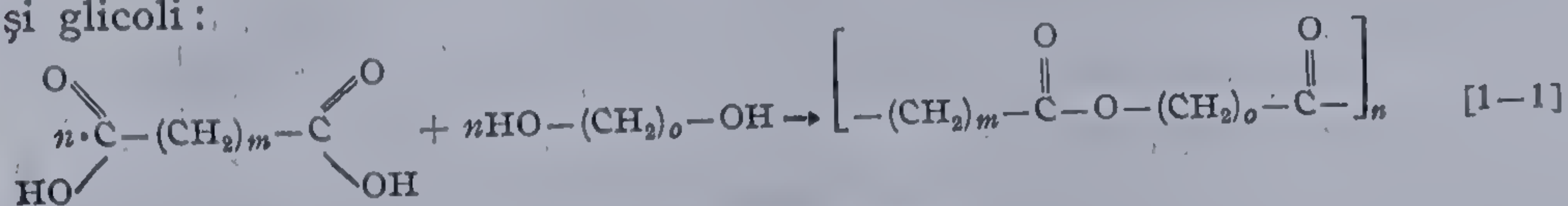


Sinteza compușilor macromoleculari constituie unul dintre domeniile acestei discipline cu cel mai impetuos ritm de dezvoltare; ea stă la baza producerii unei largi game de materiale dintre cele mai importante, ca mase plastice, cauciucuri, fibre și filme, materiale ce îndeplinesc un rol determinant pentru cele mai diferite domenii de activitate.

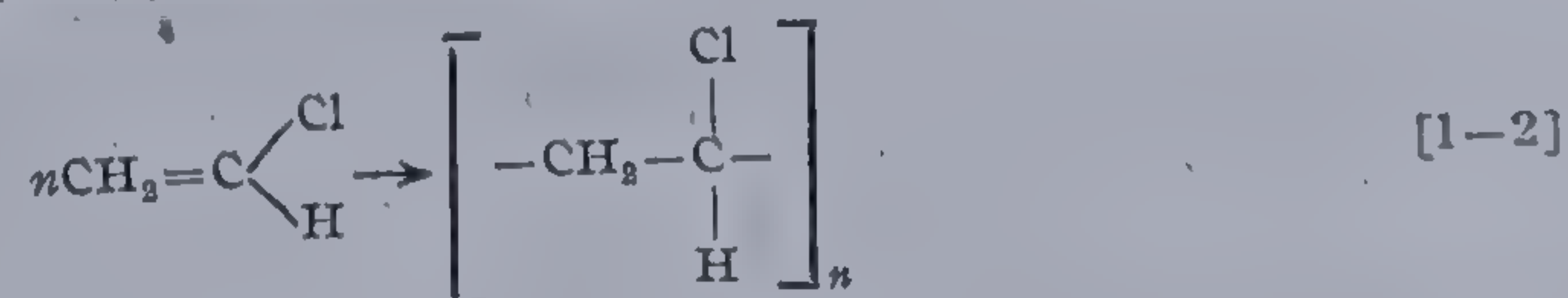
Sistematizarea metodelor de sinteză implică și astăzi discuții controversate. Numeroși autori, mai utilizează împărțirea propusă de W. H. Carothers, în lucrarea sa asupra compușilor macromoleculari [1] în polimerizare prin condensare și polimerizare prin adiție.

Polimerizarea prin condensare se referă după părerea sa la metoda obținerii polimerilor caracterizați prin formule moleculare, sau unități structurale, din care lipsesc atomi aparținând monomerilor de plecare, sau la substanțe finale obținute prin degradarea chimică a polimerilor.

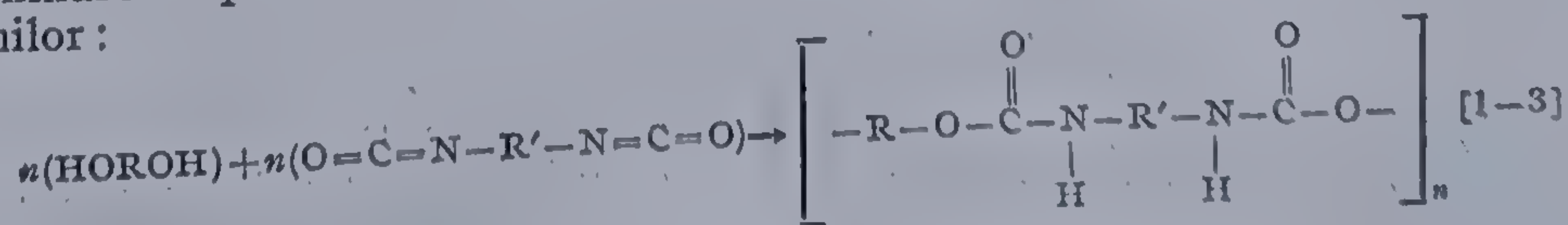
Astfel, în accepțiunea lui W. H. Carothers un model de polimerizare prin condensare este obținerea poliesterilor, plecând de la acizi dicarboxilici și glicoli:



iar prin adiție, sinteza poli(clorurii de vinil):



De la introducerea acestei distincții s-a constatat că numeroase procese de polimerizare, se aseamănă formal cu condensarea, dar se produc fără eliminare de produse secundare. Este spre exemplu cazul obținerii poliuretanilor:



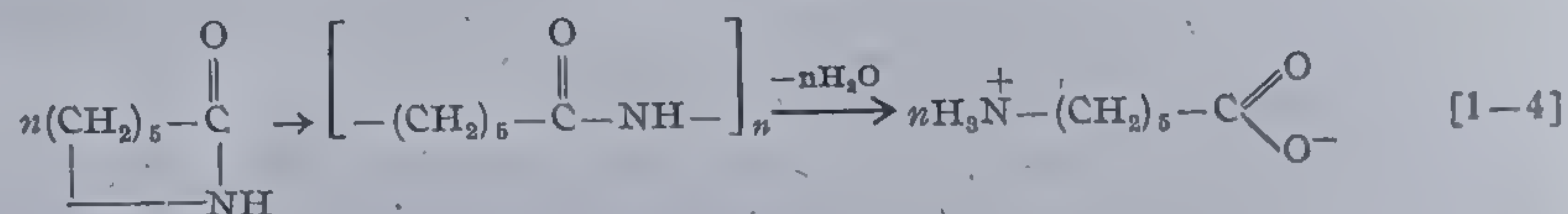


A fost necesară din acest motiv modificarea definiției polimerizării prin condensare. Îa este privită astăzi ca reacția obținerii compușilor macromoleculari prin interacțiunea grupărilor funcționale, însoțită de eliminarea moleculelor mici — apă, acizi, amine, etc.

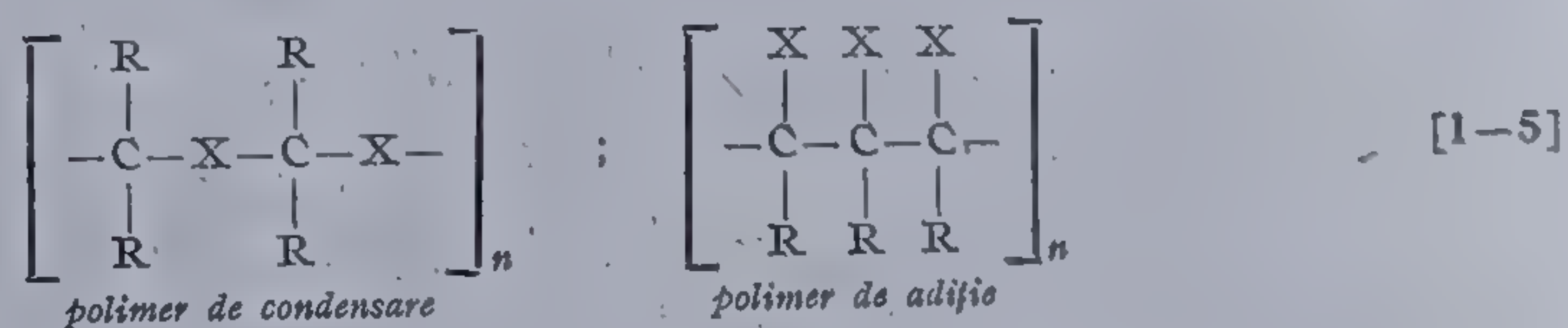
P. J. Flory [2] consideră că delimitările esențiale ale tipurilor de sinteză macromoleculară nu trebuie formulate plecând de la analiza analogiilor sau diferențelor în compoziția chimică a monomerilor și unităților structurale din polimerii obținuți, ci de la caracterul cinetic al procesului de sinteză.

Astfel, el arată că polimerizările prin condensare se produc prin reacții intermoleculare, iar cele de adiție prin mecanisme înlanțuite, implicând existența unor centre active pe catena crescătoare. În acest caz, lanțurile cresc prin propagarea capetelor reactive, prin fixarea moleculelor monomere. Asemenea acte se produc extrem de rapid, încât catena macromoleculară parcurge această etapă într-o fracțiune de secundă.

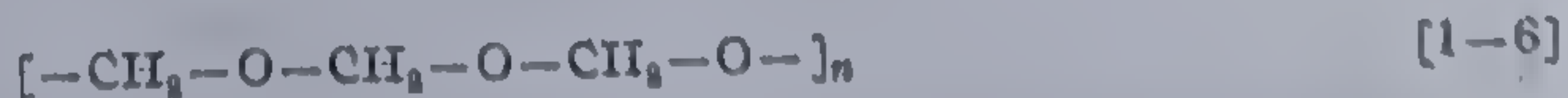
Acest punct de vedere devine vulnerabil atunci când se impune explicarea unor reacții de tipul transformării  $\epsilon$ -caprolactamei în polimer, reacție ce poate fi considerată ca decurgând atât prin adiție, cât și prin condensare, mai ales că poli(caprolactama) poate rezulta și din acidul  $\epsilon$ -aminocapronic, prin eliminarea apei:



J. K. Stille [3] reliefează o altă diferență între polimerii de adiție și condensare, care contribuie la clarificarea celor doi termeni, atribuiți proceselor de sinteză macromoleculară. El subliniază că unitățile structurale ale unui polimer de condensare sînt de obicei reunite prin grupe funcționale interne, în timp ce compușii de adiție conțin numai atomi de carbon în lanțul principal de valențe:



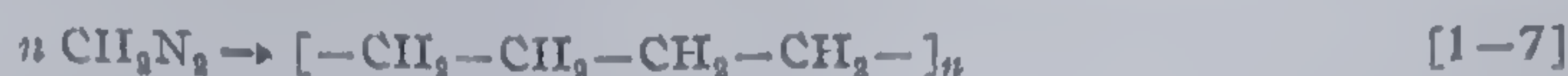
Acest mod de delimitare a metodelor de sinteză prezintă dificultăți, fiind infirmat de clasa polimerilor obținuți prin desfacerea dublei legături  $\text{C}=\text{O}$  și nu a celei clasice  $\text{C}=\text{C}$ , ca în policetene, polialdehide sau rășini acetalice:



Aceștia ar putea fi priviți atât ca polimeri de condensare, dar mai ales de adiție.



Discutînd metodele de sinteză în forma lor cea mai generală, se poate aprecia că structurile macromoleculare organice, de adiție, pot fi de fapt obținute printr-un număr infinit de metode sau combinații de metode. Astfel polimetilena poate rezulta fie din azometan:



sau din etenă:



în primul caz fiind vorba de un proces de condensare, în cel de al doilea de adiție.

Se consideră, că majoritatea polimerilor de adiție răspund unui model structural de forma [4]:

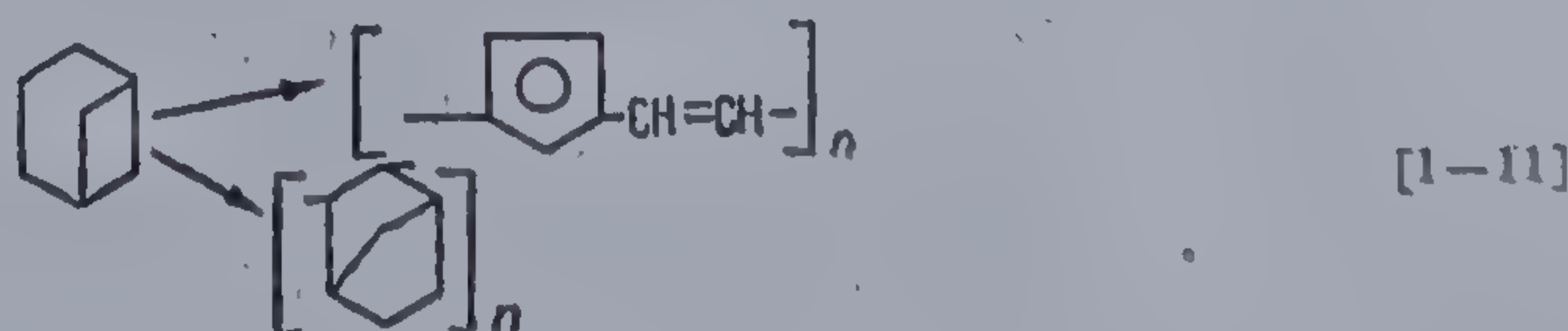


în care R este de cele mai multe ori carbon, dar poate fi și oxigen sau azot. R', R'', R''', R'''' — cei mai diferiți substituenți organici. Dacă R=O, din motive de valență R''' și R'''' nu vor mai exista. De obicei cei patru substituenți sînt: hidrogen, halogeni, nitrili, resturi aromatice, alifatice, cetone, aldehide, acizi, esteri, amide.

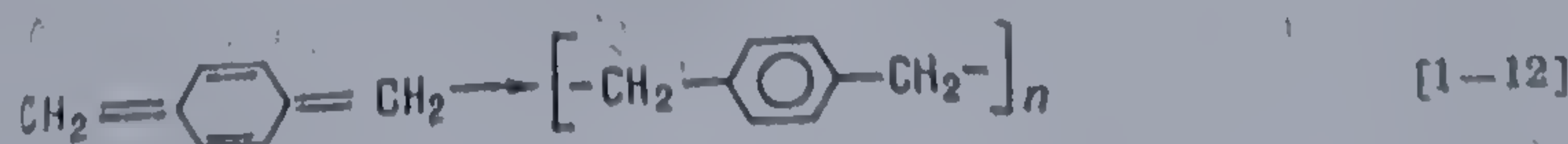
Cînd monomerul inițial este o olefină bifuncțională, substituită vicinal, compusul macromolecular are o structură polivinilidenică:



Reacțiile de adiție conduc de asemenea la obținerea polimerilor cu structuri ciclice în lanțul de bază. Iată cîteva exemple: polymerizarea *norborenului* [5]:

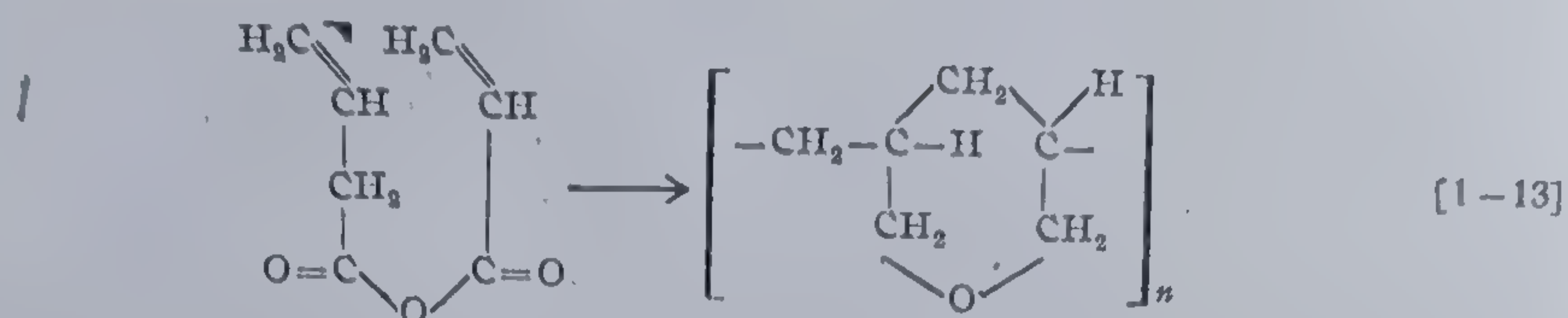


obținerea *poli(p-xililenului)* din *p-xililenă* [6-8]:





sau polimerizarea dienelor neconjugate:



Cînd funcționalitatea monomerilor este mai mare decît 2, rezultă polimeri tridimensionali.

Din cele expuse reiese că pînă în momentul de față nu există un punct de vedere unitar cu privire la clasificarea metodelor de sinteză, că mai sînt încă necesare eforturi pentru elucidarea acestei probleme. Considerăm că o tratare sistematică poate rezulta, abordînd sinteza polimerilor după trei direcții principale — *polimerizare*, *policondensare*, *poliaditție*, și adoptînd hotărîrea comisiei germane pentru nomenclatură [9], menționată deja în partea introductivă a acestei lucrări.



## 2.1. CLASIFICAREA PROCESELOR DE POLIMERIZARE

Reacțiile de polimerizare se clasifică de obicei în funcție de tipul inițiatorului, monomerului, modului de adăugare a acestuia la speciile active, sau cel mai frecvent în funcție de structura electronică a promotorilor (speciilor active de propagare). Plecând însă de la necesitatea fie a caracterizării cantitative a reacțiilor elementare, sau a recunoașterii rapide a tipului de polimerizare, avînd la bază doar analiza dependenței randamentului și masei moleculare de durata procesului, s-au propus interesante și utile clasificări pe criterii cinetice [10, 11]. S-au utilizat în acest scop drept criterii — valoarea relativă a vitezei de inițiere, variația numărului de moli ai speciilor active de propagare, a vitezei de transfer, rezultatele fiind cuprinse în tabela 44.

Tabela 44

Clasificarea proceselor de polimerizare uzînd de criterii cinetice [10, 11]

| I  | Inițiere lentă |                |                |                | Inițiere rapidă |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Valoarea lui 1 în $v_1 dt^* = f(t^1)$        | $> 0$          |                |                |                | $= 0$           |                |                |                |
| II   | Staționară     |                | Nestaționară   |                | Staționară      |                | Nestaționară   |                |
| Valoarea lui m în $(P^{++}) = g(t^m)$        | $= 0$          |                | $\neq (0 > 0)$ |                | $= 0$           |                | $\neq 0 (< 0)$ |                |
| III  | Lanț           | Treptată       | Lanț           | Treptată       | Lanț            | Treptată       | Lanț           | Treptată       |
| Valoarea lui n în $\overline{GP}_n = n(t^n)$ | $= 0$          | $\neq 0 (< 0)$ | $= 0$          | $\neq 0 (> 0)$ | $= 0$           | $\neq 0 (> 0)$ | $= 0$          | $\neq 0 (> 0)$ |

\*  $V_1$  — Viteza de inițiere;  $t$  — durată reacției;  $P^{++}$  — speciile de propagare (promototii);  $\overline{GP}_n$  — gradul mediu numeric de polimerizare, obținut la timpul  $t$ ;  $f(t^1)$ ,  $g(t^m)$  și  $n(t^n)$  cresc cu creșterea valorilor  $t^1$ ,  $t^m$ ,  $t^n$ .



Primul criteriu, viteza de inițiere, permite împărțirea proceselor de polimerizare în rapide și lente, comparativ cu stadiul creșterii lanțului. Când viteza de inițiere este mult mai mare decât cea de propagare numărul catenelor macromoleculare produse prin inițiere  $\int v_i dt$  nu depinde de durata reacției. În acest caz, procesul de inițiere se realizează în toate moleculele monomere și imediat începe polimerizarea. Este cazul reacțiilor rapide, inițiate în principal în prezența catalizatorilor ionici.

Când viteza de inițiere este mult mai mică decât cea de propagare, valoarea  $\int v_i dt$  crește continuu cu durata procesului și caracterizează reacțiile de polimerizare lentă, observate mai ales la inițierile radicalice, (iradiere  $\gamma$  sau iluminare) și numai rare ori în prezența catalizatorilor ionici.

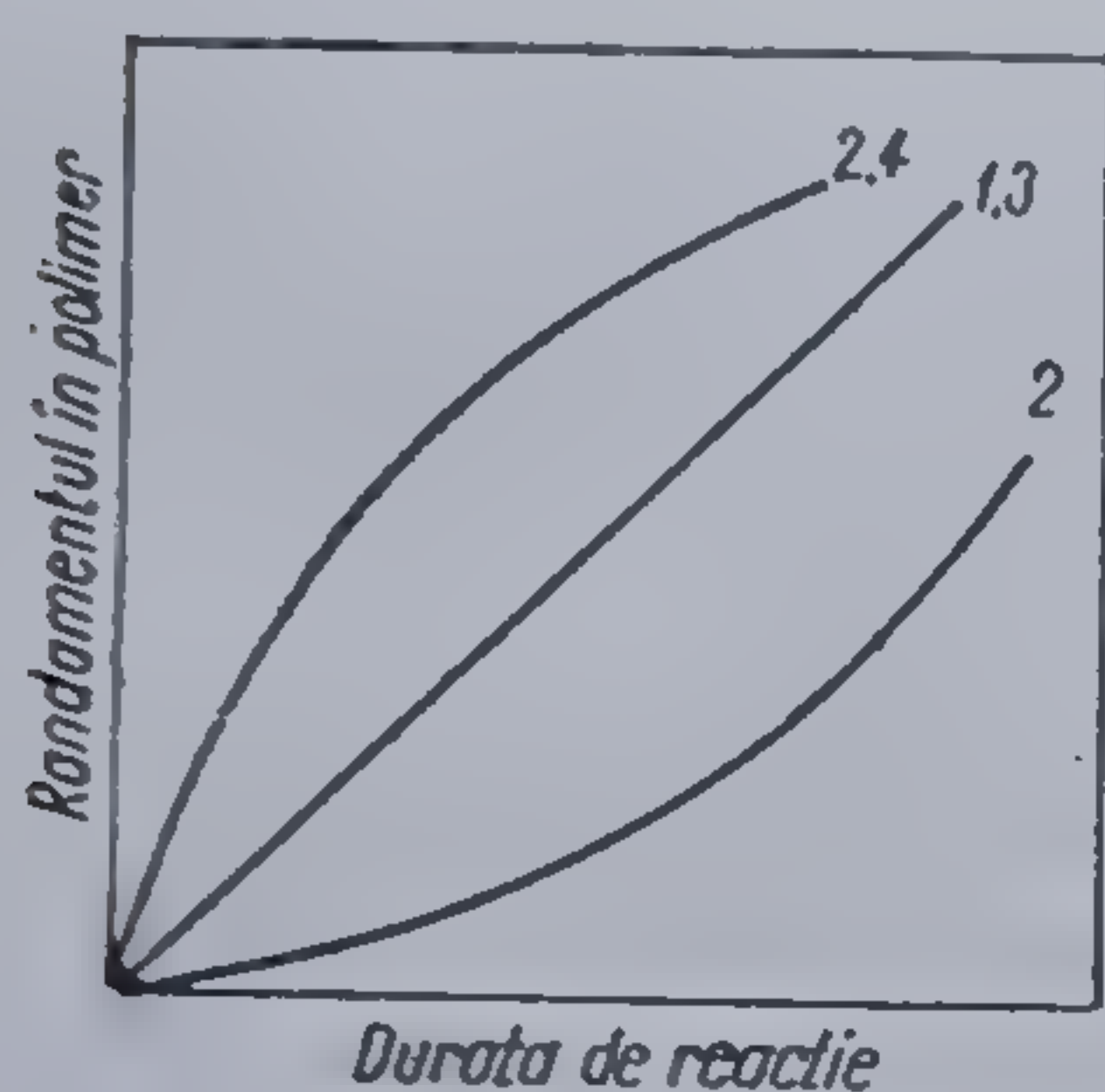


Fig. 40 Dependenta randamentului in polimer de durata de reactie : 1 — polimerizare staționară cu inițiere lentă; 2 — polimerizare nestaționară cu inițiere lentă; 3 — polimerizare staționară cu inițiere rapidă; 4 — polimerizare nestaționară cu inițiere rapidă [10,11]

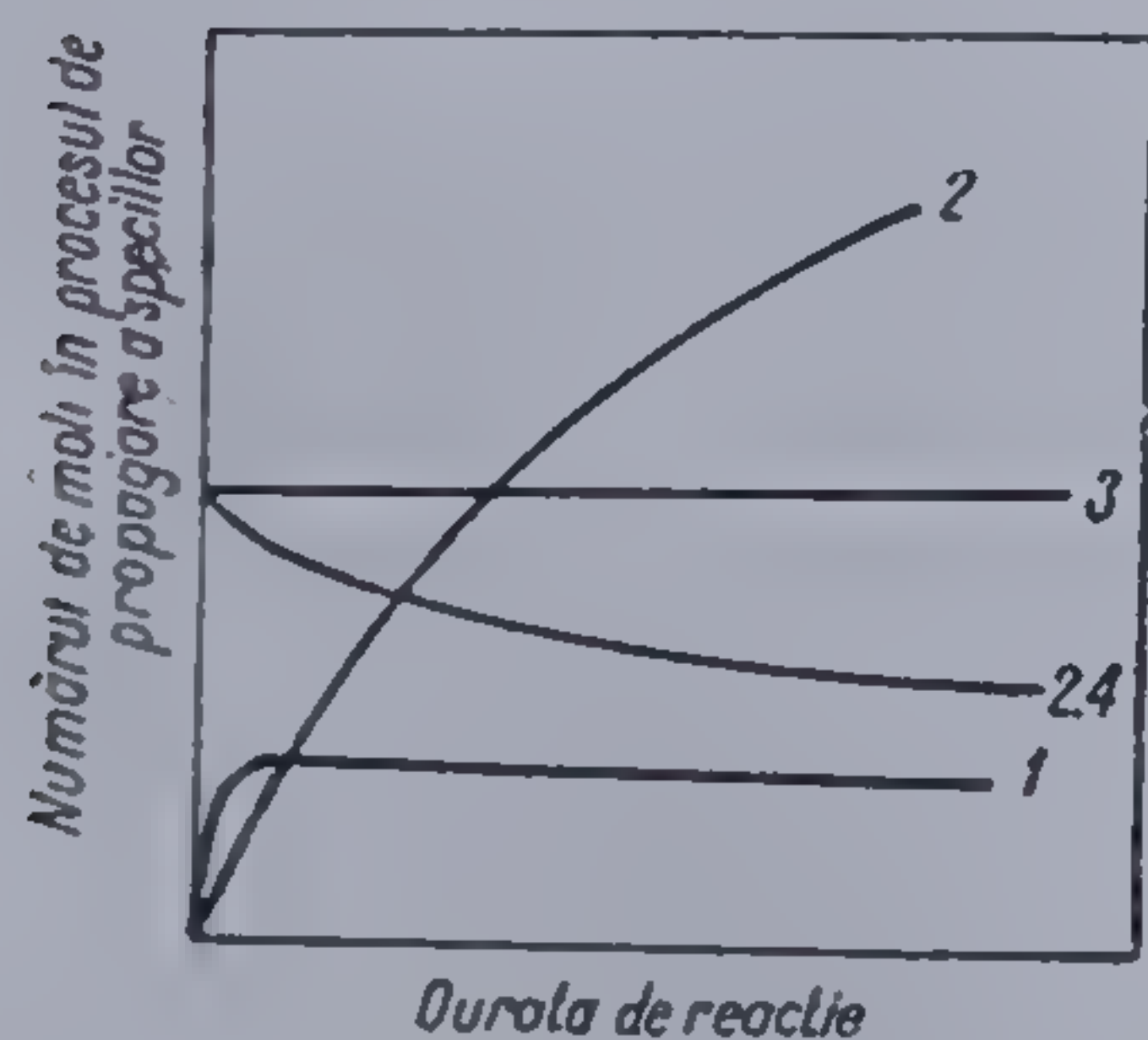


Fig. 41 Dependenta numarului de moli ai speciilor de propagare active de durata de reactie. 1—4, aceleași semnificații ca în fig. 40 [11]

Dependența randamentului de durata reacției de polimerizare rezultă din figura 40.

Urmărind variația numărului de moli ai speciilor de propagare putem împărți procesele de polimerizare în staționare și nestaționare, după cum acest parametru este constant sau variază cu durata. Starea staționară se instaurează în polimerizările lente, când viteza de inițiere este practic egală cu cea de întrerupere, iar la cele rapide când viteza de întrerupere este neglijabilă.

În cazul polimerizărilor nestaționare, numărul de moli ai speciilor de propagare scade cu durata atunci când inițierea este rapidă, sau crește când aceasta e lentă (Fig. 41).

Estimînd schimbarea gradului mediu de polimerizare caracteristic compusului macromolecular, cu durata, T. K a g i y a și c o l a b [11] atribuie proceselor de polimerizare caracter „înlănțuit” când  $\overline{GP}_n$  nu depinde de durata reacției, sau „treptat” (succesiv), în caz contrar.

Procesele de polimerizare staționare, cu inițiere lentă, aparțin întotdeauna polimerizărilor înlănțuite, gradul mediu numeric de polimerizare, fiind independent de valoarea relativă a vitezei de transfer. Sînt însă și cazuri când această dependență se manifestă și atunci polimerizării i se poate atribui fie caracter înlănțuit, fie treptat, după cum numărul de macroradicali exprimat în moli, obținuți în unitatea de timp, prin reacția de transfer este mai mare, respectiv mai mic decât



cel produs prin inițiere, fiind valabile condițiile:

$$\int v_i dt \gg \int v_1 dt - \text{polimerizare în lanț} \quad [2-1]$$

$$\int v_i dt \ll \int v_1 dt - \text{polimerizare în trepte} \quad [2-2]$$

S-au exclus din această clasificare reacțiile de polimerizare în care constanta globală a vitezei de reacție este variabilă, ca în reacțiile în care, în stadiul final, se manifestă spre exemplu *efectul Tromsdorff*, cât și cele în care reacțiile inverse ale stadiilor elementare sînt apreciabile.

Primele două tipuri de clasificare (I, II, tabela 44) se bazează pe evaluarea randamentului în timp, iar ultimul (III), a gradului mediu numeric de polimerizare, toate ușor de stabilit experimental (Fig. 40—42).

Gradul mediu numeric de polimerizare, într-un proces înlanțuit este constant și independent de randamentul în polimer, în timp ce la polimerizările treptate se modifică pe măsura creșterii randamentului.

Numărul de macroradicali exprimat în moli, atât în polimerizarea staționară cât și în cea nestaționară treptată, caracterizată printr-o inițiere rapidă, evaluat din raportul randamentului în polimer și masa moleculară medie numerică corespunzătoare, este constant, dacă viteza de transfer e neglijabilă. Din fig. 42 rezultă o variație liniară între randamentul în polimer și gradul mediu numeric de polimerizare, panta drepte reprezentînd tocmai numărul de macroradicali, exprimat în moli.

În cazul polimerizării staționare, cu inițiere lentă  $\overline{GP}_n$  variază cu durata, pe măsura creșterii concentrației agentului de transfer, sau cînd polimerul suferă un proces de degradare. Tot din fig. 42 se vede că polimerizările înlanțuite, staționare, cu inițiere rapidă și lentă (curba 1) manifestă aceeași comportare cinetică, deci atribuirea unui proces de polimerizare unei anumite clase trebuie făcută atent și numai după stabilirea tipului de inițiere.

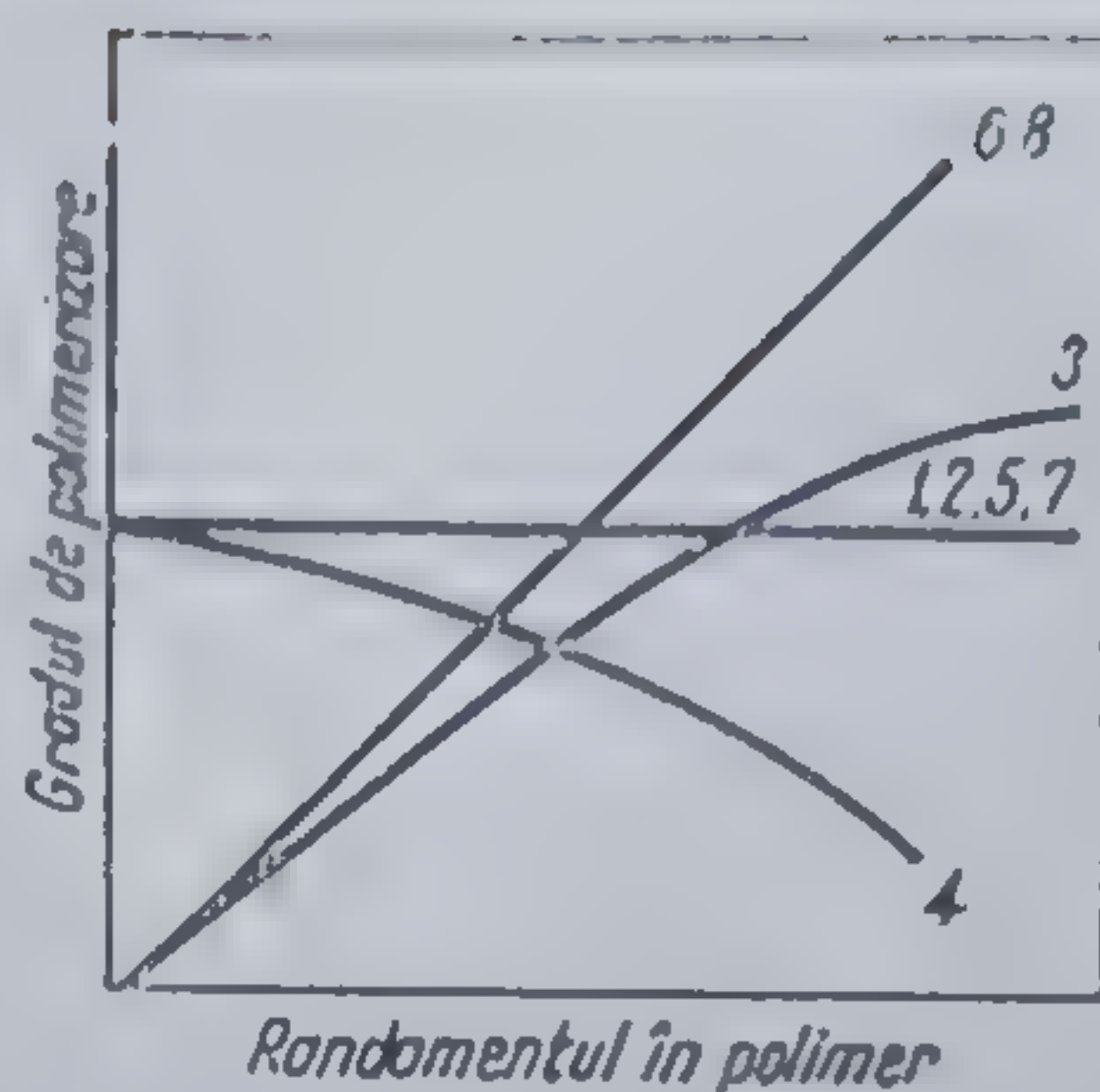


Fig. 42 Dependența gradului de polimerizare de randamentul polimerului:

1 — inițiere lentă, staționară, înlanțuită; 2 — inițiere lentă, nestaționară, înlanțuită; 3 — inițiere lentă, nestaționară, treptată; 4 — inițiere lentă, staționară, treptată; 5 — inițiere rapidă, staționară, înlanțuită; 6 — inițiere rapidă, staționară, treptată; 7 — inițiere rapidă, nestaționară, înlanțuită; 8 — inițiere rapidă, nestaționară, treptată [11]

## 2.2. POLIMERIZAREA—PROCES ÎNLANȚUIT

S-a mai arătat că procesul de polimerizare constă în unirea moleculelor monomere, identice sau diferite, fără eliminarea unui produs de reacție secundar. Capacitatea de a polimeriza este caracteristică unui număr mare de molecule nesaturate (hidrocarburi etilenice, acetilenice sau derivații lor, ciclopentadiene, indene, cumaronă) compușilor conținînd duble legături de natură aldehydelor și cetonele, heterocicurilor (oxizi sau sulfuri de etenă sau propenă, etilenimină, lactame), dar în timp ce unele dintre aceste produse se



transformă spontan în polimerii corespunzători, chiar la temperatura ordinară, altele trebuiesc excitate prin diferite metode (termic, mecanic, iluminare, iradiere, cataliză).

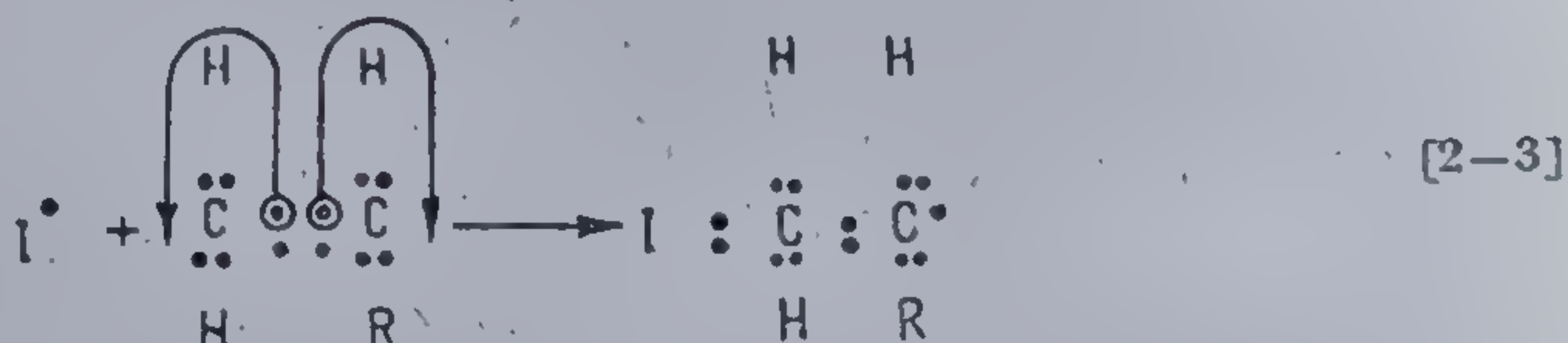
În condiții de mediu identice și pentru aceeași acțiune catalitică, viteza de polimerizare depinde sensibil de constituția monomerului. Astfel în cazul derivaților monoetenici asimetria moleculară și prezența substituenților electronegativi facilitează polimerizarea; existența legăturilor duble conjugate (butadienă, ciclopentadienă), aduce de asemenea acțiune favorabilă polimerizării.

Mecanismul reacției de polimerizare a fost studiat în majoritatea cazurilor pe modelul etenei, derivaților vinilici sau dienici, datele experimentale obținute de fiecare dată, justificând tratarea sa ca reacție înlănțuită, ce se dezvoltă plecând de la molecule activate.

Chiar de la începutul reacției, macromoleculele formate își ating practic gradul de polimerizare caracteristic, amestecul final fiind constituit din polimer și molecule monomere nereacționate. Pe de altă parte, la temperaturi mici, se manifestă aproape întotdeauna o perioadă de inducție, după care viteza de polimerizare — inițial lentă — crește relativ repede. Reacția de polimerizare comportă de fapt trei stadii de dezvoltare distincte.

**Inițierea**, care conduce la formarea moleculelor monomere activate, a promotorilor, este relativ lentă și necesită o energie de activare ridicată (20—30 Kcal/mol, în cazul monomerilor vinilici). În această etapă molecula de monomer se transformă în particulă activă, cu caracter radicalic sau ionic, după cum sub acțiunea factorilor exteriori, energetici sau catalitici, se produce scindarea homolitică a legăturii  $\pi$  aparținând monomerului, sau deplasarea heterolitică a electronilor intrând în constituția acesteia.

În prezența radicalilor liberi, moleculele monomere suferă deplasarea homolitică a electronilor  $\pi$  (cei doi electroni  $\pi$  se redistribuie între doi atomi diferiți ai monomerului) producându-se adiția unui radical liber la molecula inițială:



Noul radical format își exercită rolul de promotor după următorul mecanism: provoacă scindarea homolitică a legăturii într-o nouă moleculă monomerică, se adăunează la ea, transformându-se într-un radical de dimensiuni mai mari. Lanțul cinetic continuă prin transmiterea electronului neîmperecheat, până când printr-o reacție de întrerupere radicalul se inactivează.

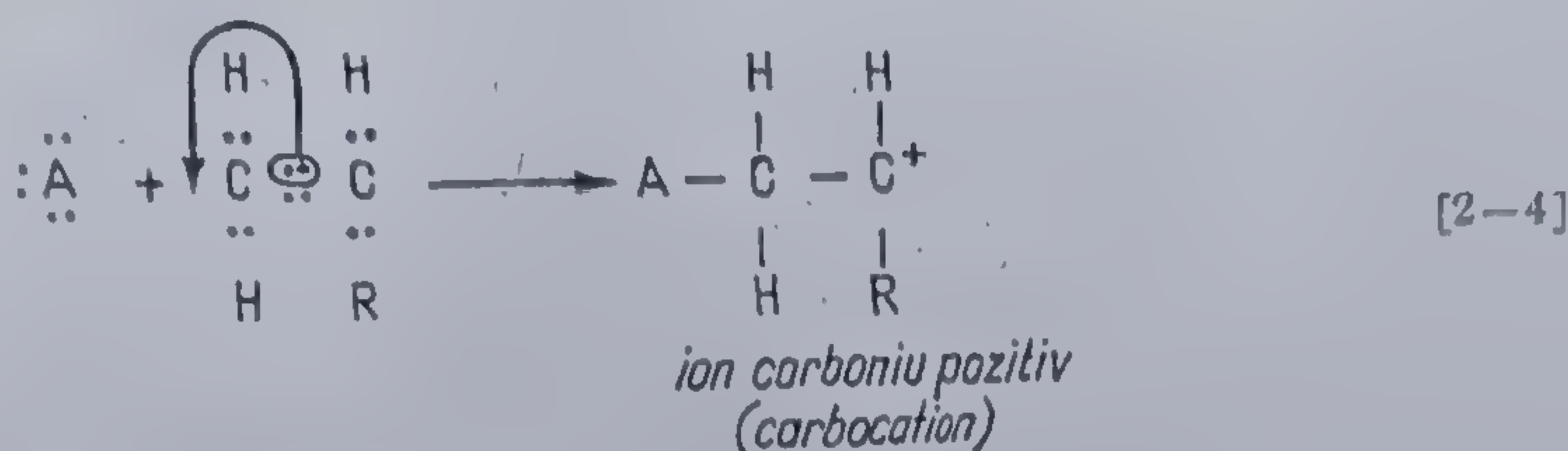
Deplasarea heterolitică a electronilor  $\pi$  din dubla legătură a monomerilor — inițierea ionică — se produce în principal sub acțiuni catalitice, utilizând în acest scop acizi și baze de tip Lewis. De data aceasta cei doi electroni  $\pi$  se redistribuie inegal între cei doi atomi de carbon participanți la dubla legătură, unul dintre ei, funcție de natura catalizatorului, putând accepta



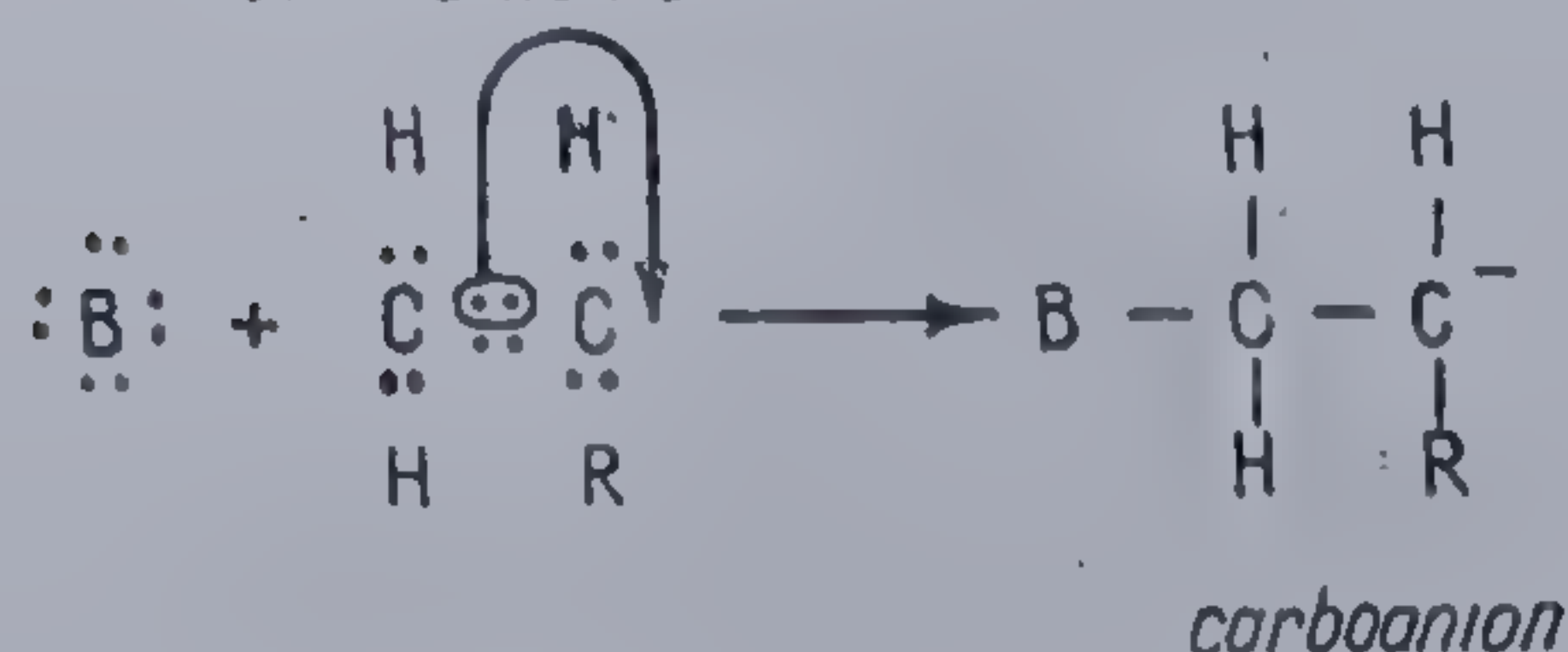
ambii electroni, devenind electronegativi-carboanioni, sau manifesta vacanță electronică, devenind carbocationi. Particulele active astfel obținute reprezintă promotorii polimerizării ionice înlanțuite.

Notînd cu  $: \ddot{A} -$  agentul electofil (acidul) și cu  $: \ddot{B} :$  cel nucleofil (baza) schema inițierii ionice va fi:

*cationic:*



*sau anionic:*



Ionii formați pe o cale sau alta vor provoca heteroliza legăturilor  $\pi$  în alte molecule de monomer și prin adiție vor forma promotori ionici din ce în ce mai lungi. Catena ionilor în creștere se va mări pînă ce dezactivarea particulelor active va întrerupe lanțul cinetic.

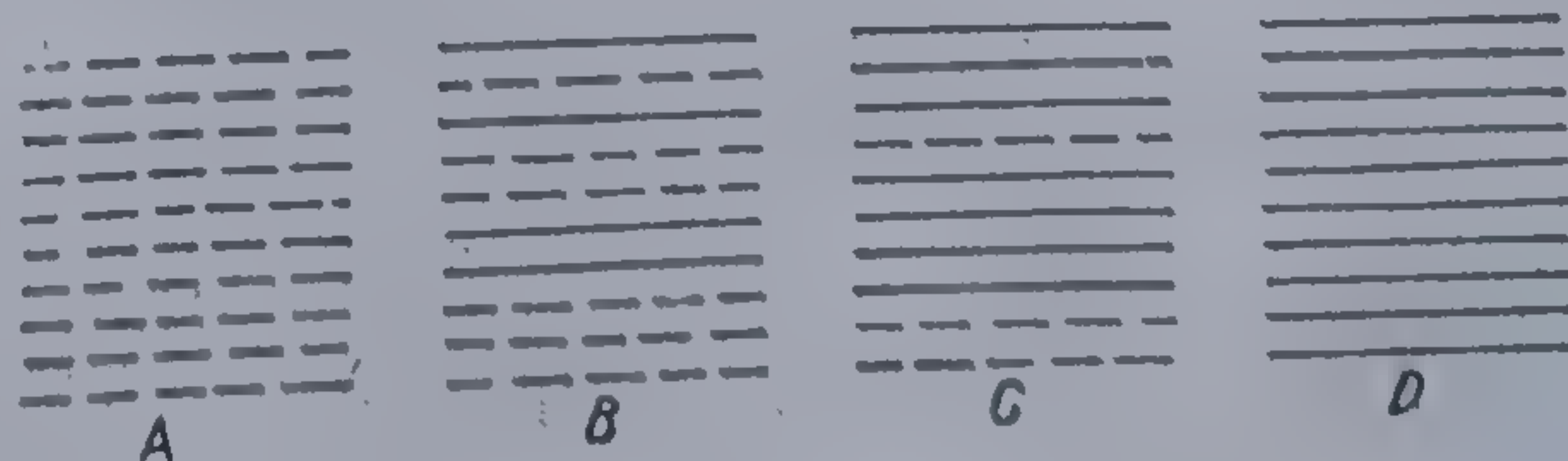
**Stadiul de creștere, sau propagare** a lanțului macromolecular, necesită energii mult mai reduse decît cel precedent, al inițierii (de aproximativ 10 ori mai mici) și decurge mult mai rapid. Cel de *întrerupere*, cînd catenele se dezactivează, se desfășoară cu viteza cea mai redusă, hotărînd de fapt viteza globală a reacției.

Compoziția elementară a compușilor macromoleculari obținuți prin polimerizare, se consideră în genere identică cu cea a monomerului, exceptînd unitățile structurale terminale ce pot fixa fragmente provenind din descompunerea catalizatorului și care pot fi neglijate, dacă masa moleculară este suficient de mare.

Evoluția schematică a unui proces de polimerizare se prezintă în figura 43.

Fig. 43 Evoluția schematică a unei reacții de polimerizare:

A. Inceputul polimerizării (molecule monomere); B, C. Desfășurarea polimerizării (amestec de molecule monomere și macromolecule); D. Sfîrșitul polimerizării (macromolecule) [12]





### 2.3. APLICAREA TEORIEI ORBITALILOR MOLECULARI LA POLIMERIZAREA COMBINAȚIILOR VINILICE [13]

S-a arătat deja, că polimerizarea în lanț se produce prin adiția monomerului la particule activate, formînd noi compuși activi capabili să fixeze ulterior un număr mare de molecule monomere.

Există numeroși monomeri nesaturați, polimerizabili, prin mecanisme radicalice sau ionice, care prin diversitatea lor imprimă cercetărilor din domeniul polimerizării înlanțuite, particularități cu totul specifice, impunînd determinarea capacității lor de polimerizare. S-a impus astfel, studiul reactivității monomerilor în etapele de inițiere, creștere, întrerupere, a transferului de lanț, în procese de copolimerizare, sau în diferite reacții secundare. Datele experimentale cele mai numeroase se referă la etapa creșterii lanțului.

Metodele empirice, bazate pe corelații ale capacităților de reacție a monomerilor stabilite experimental, utilizate pînă în prezent, sînt importante, dînd posibilitatea unei sistematizări a datelor practice, dar nu permit reprezentări precise cu privire la mecanismul de reacție. O metodă modernă, care dă posibilitatea caracterizării calitative și cantitative a reacției de polimerizare, în baza parametrilor moleculari este cea a calculului orbitalilor moleculari. Ea implică rezolvarea următoarelor etape de lucru:

- alegerea unui model teoretic, apt pentru descrierea procesului de polimerizare, comod din punct de vedere al efectuării experimentărilor și calculelor;

- selectarea parametrilor numerici pentru efectuarea calculelor, urmărind stabilirea influenței atomilor de carbon  $sp^2$ , a heteroatomilor sau grupelor funcționale asupra orbitalului molecular;

- efectuarea propriu-zisă a calculelor — etapă relativ simplă, care utilizează mașinile de calcul, uzînd de programări valabile pentru numeroase tipuri de calcule teoretice, sau dacă este vorba de o problemă cu grad mare de specificitate, de programări special alcătuite;

- corelarea calculelor cu datele experimentale obținute.

Prima comunicare privind utilizarea metodei orbitalilor moleculari, la caracterizarea capacității de reacție a monomerilor, aparține lui M. G. Evans și colab., care a utilizat un model teoretic comun pentru descrierea etapei de creștere atît în polimerizarea radicalică, cît și ionică [14].

În esență modelul său se referă la stabilirea unei ecuații care corelează valorile entropiei de activare aparținînd unei serii de monomeri cu structură apropiată. Diferențele dintre capacitățile de reacție ale monomerilor sînt determinate de diferențele dintre energiile lor de activare.

Pentru stadiul creșterii lanțului, energia de activare se poate exprima prin:

$$E = C - k(R_f - R_a - R_m) - R_t \quad [2-5]$$

în care:  $E$  — energia de activare;  $C$  — constantă;  $R$  — energia stabilizării prin rezonanță a capătului de lanț activ ( $R_a$ ), a monomerului ( $R_m$ ),



a stării de tranziție ( $Rt$ ) și a capătului de lanț nou format, după atacul prin adiție efectuat ( $Rf$ ). M. G. E v a n s a utilizat energia de conjugare și nu cea de rezonanță, folosită ulterior pentru aceste calcule de alți autori. Evaluând energiile de conjugare ale sistemelor  $\pi$ , în procesul de polimerizare vinilică prin radicali liberi, el obține pentru coeficientul de proporționalitate  $k$  valoarea 0,4.

M. G. E v a n s n-a utilizat serii concrete de monomeri, ci doar caracterul general al influențelor exercitate de substituenții acestora, deducând din valorile electronegativității lor efectul conjugării. Ulterior acest model a fost completat de alți autori și aplicat la cercetarea polimerizării ionice, utilizând două direcții principale de lucru — stabilirea energiei de localizare  $L = Rf - Ra - Rm$  din ecuația [2—5], sau evaluarea stabilizării prin rezonanță a stării de tranziție, deci a valorii termenului  $Rt$  din aceeași ecuație.

Pentru cazul ideal atât  $L$  cât și  $Rt$  se pot calcula, iar suma valorilor obținute se corelează cu datele experimentale găsite pentru capacitatea de reacție a monomerilor. Practic, se corelează de obicei cu datele experimentale, doar unul din termenii ecuației [2—5].

Calculul energiilor de localizare pentru capătul crescător al moleculei monomerului se poate realiza relativ simplu prin metoda orbitalilor moleculari uzând de aproximația lui H ü c k e l.

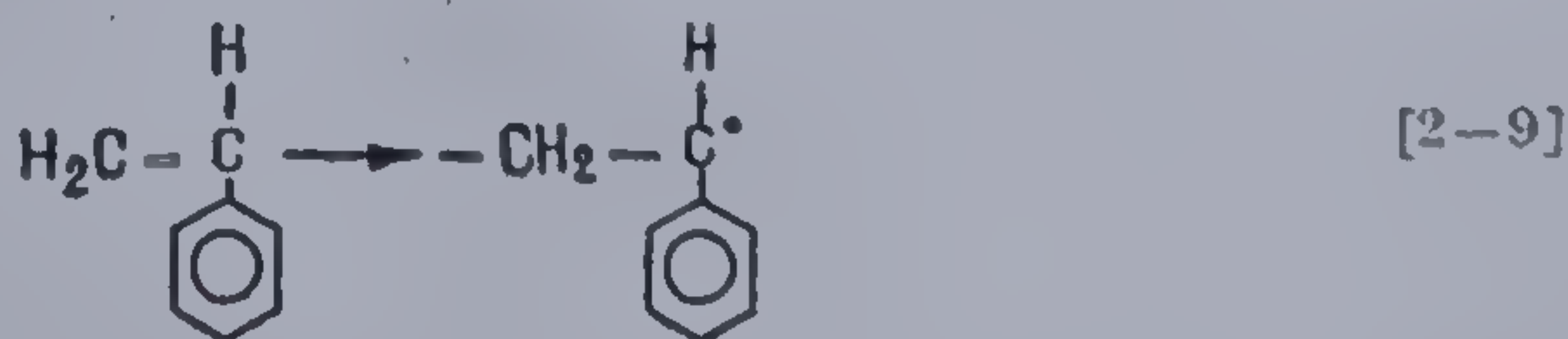
Energiile diferitelor nivele electronice într-un sistem conjugat se determină din rădăcinile ecuației seculare [2—6], obținută prin metoda minimizării energiei pentru combinarea liniară a orbitalilor atomici:

$$|H_{ij} - S_{ij}E| = 0 \quad [2-6]$$

$$H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau \quad [2-7]$$

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau \quad [2-8]$$

în care:  $H_{ij}$  — integrala de rezonanță  $\beta$ , care se anulează în cazul atomilor nealăturați;  $S_{ij}$  — integrală de acoperire; în cea mai simplă aproximație  $S_{ij} = 0$ , iar  $S_{ii} = 1$ . Integrala coulombiană este definită prin  $H_{ii}$ . Drept exemplu se poate urmări polimerizarea prin radicali liberi a stirenului. Energiile de localizare a monomerului ( $Lm$ ) și extremității lanțului ( $La$ ) se calculează prin diferența energiilor  $\pi(E_\pi)$  ale reactanților și produselor de reacție:





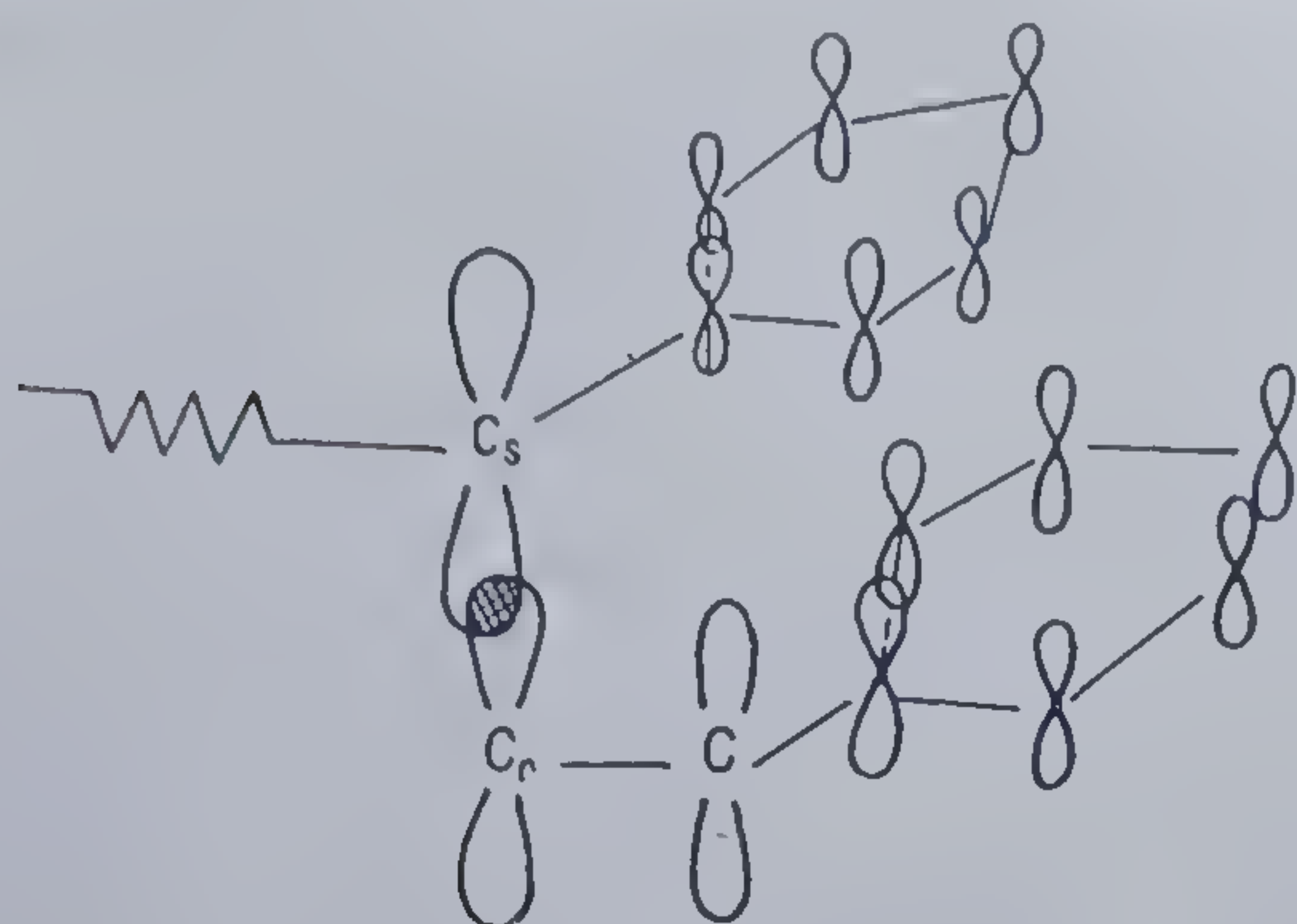


Fig. 44 Sistem  $\pi$  alungit în starea de tranziție formată la polymerizarea stirenului (porțiunea hașurată reprezintă acoperirea cu integrala de rezonanță  $\Delta\beta$ ) [13]

$$Lm = E_{\pi}^{\text{II}} - E_{\pi}^{\text{I}} \quad [2-11]$$

$$La = E_{\pi}^{\text{III}} - E_{\pi}^{\text{II}} \quad [2-12]$$

$$La + Lm = Rf - Ra - Rm = \\ = E_{\pi}^{\text{III}} - E_{\pi}^{\text{I}} \quad [2-13]$$

În cazul homopolimerizării  $Rf = Ra$  și se observă ușor că energia de localizare rezultă din  $-Rm = E_{\pi}^{\text{III}} - E_{\pi}^{\text{II}}$  și nu depinde de mecanismul polymerizării. În procesul de copolimerizare  $E_{\pi}^{\text{II}}$  are o valoare bine determinată și în acest caz energia de localizare este funcție a mecanismului de reacție.

În aceste calcule nu s-a ținut seama de influența mediului de reacție, care așa cum se va vedea în paragraful următor, prezintă o deosebită importanță, mai ales pentru polymerizările ionice.

**Metoda orbitalilor moleculari** în aproximația lui Hückel se utilizează de asemenea la calculul energiei de stabilizare prin rezonanță  $Rt$ . În acest caz formarea legăturii dintre atomii de carbon ai monomerului ( $r$ ) și capătul lanțului ( $s$ ), în starea de tranziție este privită ca un act de excitare a sistemului conjugat, care afectează nu numai capătul lanțului ci și molecula monomerului. Starea de tranziție pentru procesul de homopolimerizare a stirenului privită din acest punct de vedere rezultă din figura 44.

M. J. S. Dewar [15] propune teoria excitării de ordinul II, dezvoltată ulterior de K. Fukui și colab. [16-21], referitoare la procesele de polymerizare. Considerarea formării legăturii  $r-s$  ca un proces de excitare, se bazează pe faptul bine cunoscut, că energia de activare a creșterii lanțului este redusă comparativ cu căldura de reacție. Se poate astfel aproxima că starea de tranziție este apropiată de stările de bază ale reactanților și prin urmare ea poate fi privită ca suma acestora, la care se adaugă excitarea legăturii nou formate.

În cazul polymerizării radicalice T. Jonezawa [20] a calculat valoarea  $Rt$ , notată de el prin  $(\Delta Ers)$ :

$$(\Delta Ers) = 2 \left( \sum_m^{oc*} \sum_n^{vc**} - \sum_n^{oc-N} \sum_m^{vc} \right) \frac{(a^m r)^2 (b^n s)^2 (\Delta\beta)^2}{En - Em} + \\ + \left( \sum_m^{oc} - \sum_n^{vc} \right) \frac{(a^m r)^2 (b^n s)^2 (\Delta\beta)^2}{En - Em} \quad [2-14]$$

\*  $oc$  = ocupat  
\*\*  $vc$  = vacant



în care:  $a$ ,  $b$  — coeficienți orbitali ai atomilor de carbon  $r$  și  $s$ , aflați pe nivelele energetice  $m$  și  $n$  caracterizați corespunzător prin energiile  $E_m$  și  $F_n$ . Indicele  $N$  se referă la nivelul energetic conținând electronul neîmperecheat. Pentru polimerizarea ionică, ecuațiile se simplifică, a doua grupă de membri fiind exclusă căci toți orbitalii sînt sau ocupați sau liberi:

$$(\Delta E_{rs}) = 2 \left( \sum_m^{oc} \sum_n^{vc} - \sum_n^{oc} \sum_m^{vc} \right) \frac{(a_r^m)^2 (b_s^n)^2 (\Delta\beta)^2}{F_n - E_m} \quad [2-14a]$$

Întrucît calculul valorii  $\Delta E_{rs}$  prezintă o deosebită însemnătate pentru numeroase interpretări ale capacității de reacție a monomerilor prin metoda orbitalilor moleculari este necesară clarificarea atentă a sensului fizic al ecuațiilor [2-14] și [2-14a]. Pentru exemplificare se utilizează adiția moleculei de stiren la catena crescătoare a polistirenului într-un proces de polimerizare cationică:

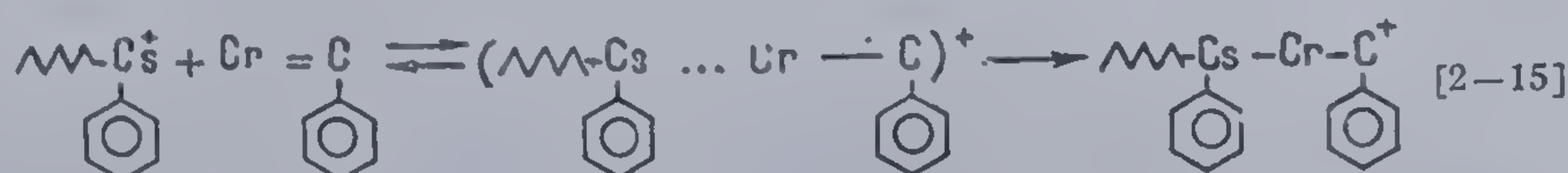


Tabela 45

Schema nivelelor energetice pentru interacțiunile orbitale ce se produc la polimerizarea cationică a stirenului [13]

| Nivelele energetice*      |             |        |                |        |             |   |
|---------------------------|-------------|--------|----------------|--------|-------------|---|
| Ion carboniu polistirenic |             |        | Stiren monomer |        |             |   |
| n                         | $(a_s^n)^2$ | $F_n$  |                | $E_m$  | $(b_r^m)^2$ | m |
| 7                         | 0,0566      | -2,101 |                | -2,136 | 0,0208      | 8 |
| 6                         | 0,1576      | -1,259 |                | -1,414 | 0,1250      | 7 |
| 5                         | 0           | -1,000 |                | -1,000 | 0           | 6 |
| 4                         | 0,5714      | 0      |                | -0,662 | 0,3542      | 5 |
|                           |             |        |                | +0,662 | 0,3542      | 4 |
| 3                         | 0           | +1,000 |                | +1,000 | 0           | 3 |
| 2                         | 0,1576      | +1,259 |                | +1,414 | 0,1250      | 2 |
| 1                         | 0,0566      | +2,101 |                | +2,136 | 0,0208      | 1 |

\* ..... orbital „frontal”

$$\begin{aligned}
 & \text{---} \sum_m^{oc} \sum_n^{vc} \\
 & \text{---} \sum_n^{vc} \sum_m^{oc}
 \end{aligned}$$



Calcululele sistemelor  $\pi$ , extremității lanțului și monomerului prin metoda orbitalilor moleculari arată că extremitatea lanțului prezintă 7 nivele energetice pe care se pot deplasa 6 electroni, în timp ce monomerul are 8 nivele pe care se mișcă 8 electroni. Din tabela 45 rezultă schematic sensul ecuației [2—14a] presupunând că două sisteme  $\pi$  în starea de tranziție se manifestă ca unul singur. Este de presupus că energia de activare necesară realizării acestui proces scade în funcție de ușurința cu care electronii unui sistem sînt capabili să reacționeze cu orbitalii vacanți ai altuia. Cu cît este mai mică diferența dintre energiile electronilor unui sistem și orbitalului vacant al altuia, cu atît interacțiunea este mai puternică și respectiv energia de activare mai redusă.

În cazul folosirii ecuației [2—14] rezultatul se obține în unitățile  $-(\Delta\beta)^2/\beta$  unde  $\beta$  — integrala de rezonanță a legăturii  $r-s$  din starea de tranziție.

În continuare vom face cîteva considerații cu privire la parametrii numerici ai metodei Hückel pentru sistemele  $\pi$  electronice.

Întrucît în integrala coulombiană  $\alpha x$  caracterizează energia unui electron izolat din cîmpul atomului, ea trebuie privită ca o funcție a electronegativității, hibridizării și stării de valență a atomului, iar pentru moleculă, ca o funcție a atomului. Majoritatea autorilor calculează aceste efecte, exprimînd integrala coulombiană  $\alpha x$  prin expresia :

$$\alpha x = \alpha + k_x \beta \quad [2-16]$$

în care  $\alpha$  — integrala coulombiană a atomului de carbon din moleculă benzenului sau etenei;  $\beta$  — integrala de rezonanță pentru benzen. Integrala de rezonanță între atomul de carbon și heteroatomul  $x$  se exprimă prin :

$$\beta c - x = \lambda c - x \beta \quad [2-17]$$

unde  $\lambda$  — parametru depinzînd de natura legăturii  $C-x$ .

Capacitatea de reacție a monomerilor în procesul de polimerizare, realizat atît prin mecanisme radicalice cît și ionice, a fost detaliat studiată prin

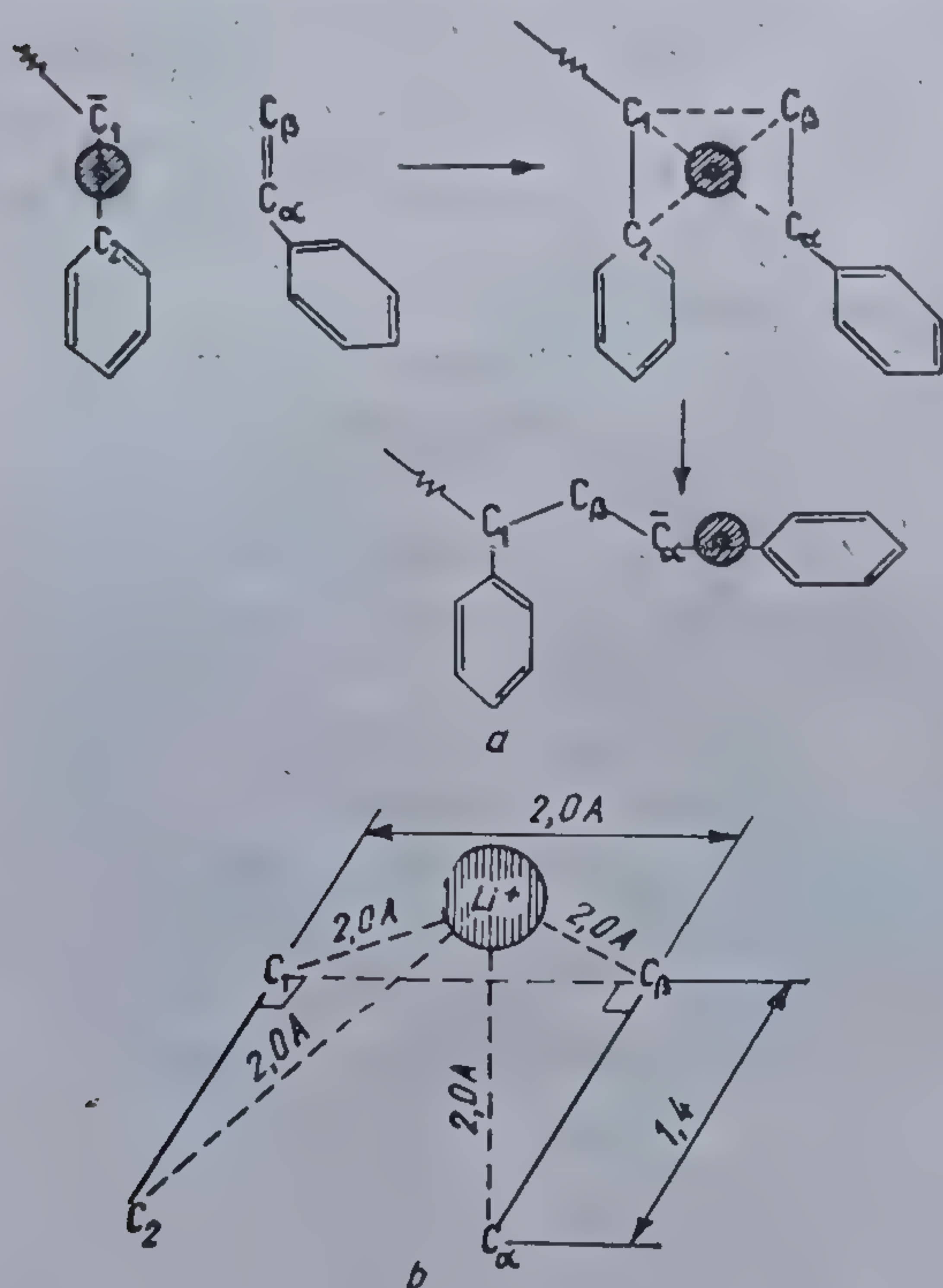
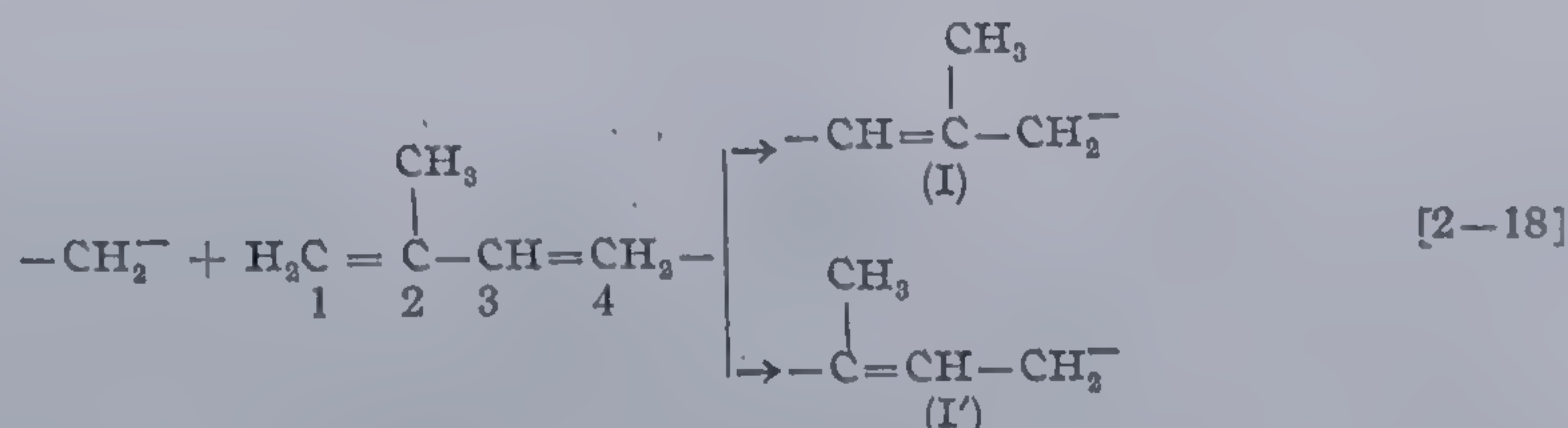


Fig. 45. a) Mecanismul propus pentru creșterea anionică prin intermediul formării complexului; b) geometria complexului stării de tranziție: atomii de carbon C-1, C-2, C- $\alpha$ , C- $\beta$  sînt coplanari; ionul de  $Li^+$  se găsește la distanța 1,8 Å de centrul unghiului drept format de cei 4 atomi de carbon [13]



metoda orbitalilor moleculari pentru etapa creșterii lanțului și de obicei făcând abstracție de mediul în care decurge procesul. Totuși se cunosc cazuri, când s-a luat în considerare și *contraionul* mediului în explicarea mecanismului de reacție prin metoda orbitalilor moleculari [22, 23]. Primul sistem astfel cercetat a fost copolimerizarea stirenului ( $M_1$ ) cu *p*-metilstirenul ( $M_2$ ) în prezența contraionului  $Li^+$  [22]. Cele patru constante ale vitezei absolute de reacție, atunci când copolimerizarea acestui sistem se conduce în tetrahidrofuran se dispun în ordinea:  $k_{21} > k_{11} > k_{22} > k_{12}$ , care în mediu hidrocarbonat se modifică, devenind:  $k_{21} = k_{11} > k_{22} = k_{12}$ . Starea de tranziție, reprezentată în figura 45 este predominant influențată de acțiunea electrostatică ( $E_Q$ ) care hotărăște constanta vitezei de copolimerizare în mediu hidrocarbonat. Influența sa se diminuează însă sensibil când procesul se conduce în prezența tetrahidrofuranului și determinant devine termenul  $\Delta E_{rs}$ .

Concluziile obținute prin acest studiu au stat la baza explicării microstructurii polimerilor izoprenului și butadienei obținuți pe cale ionică. Interpretarea acestora prin metoda orbitalilor moleculari, pleacă de la calculul probabilităților formării a două tipuri de extremități a lanțului macromolecular:



Structura I rezultă prin atacul monomerului asupra  $C_4$ , iar I' asupra  $C_1$ . Probabilitățile corespunzătoare sînt  $P_I$  și  $P_{I'}$ , pentru care este valabilă ecuația:

$$P_I + P_{I'} = 1 \quad [2-19]$$

Tabela 46

Valorile  $\Delta E_{rs}$  în polimerizarea anionică a izoprenului

| Extremitatea atacantă | $\Delta E_{rs} (\delta = 0,25)$ |       |       |
|-----------------------|---------------------------------|-------|-------|
|                       | s                               | r = 4 | r = 1 |
| $I_1$                 | 1                               | 0,79  | 0,68  |
| $I_2$                 | 3                               | 0,84  | 0,74  |
| $I'_1$                | 4                               | 1,20  | 1,00  |
| $I'_2$                | 2                               | 0,96  | 0,84  |



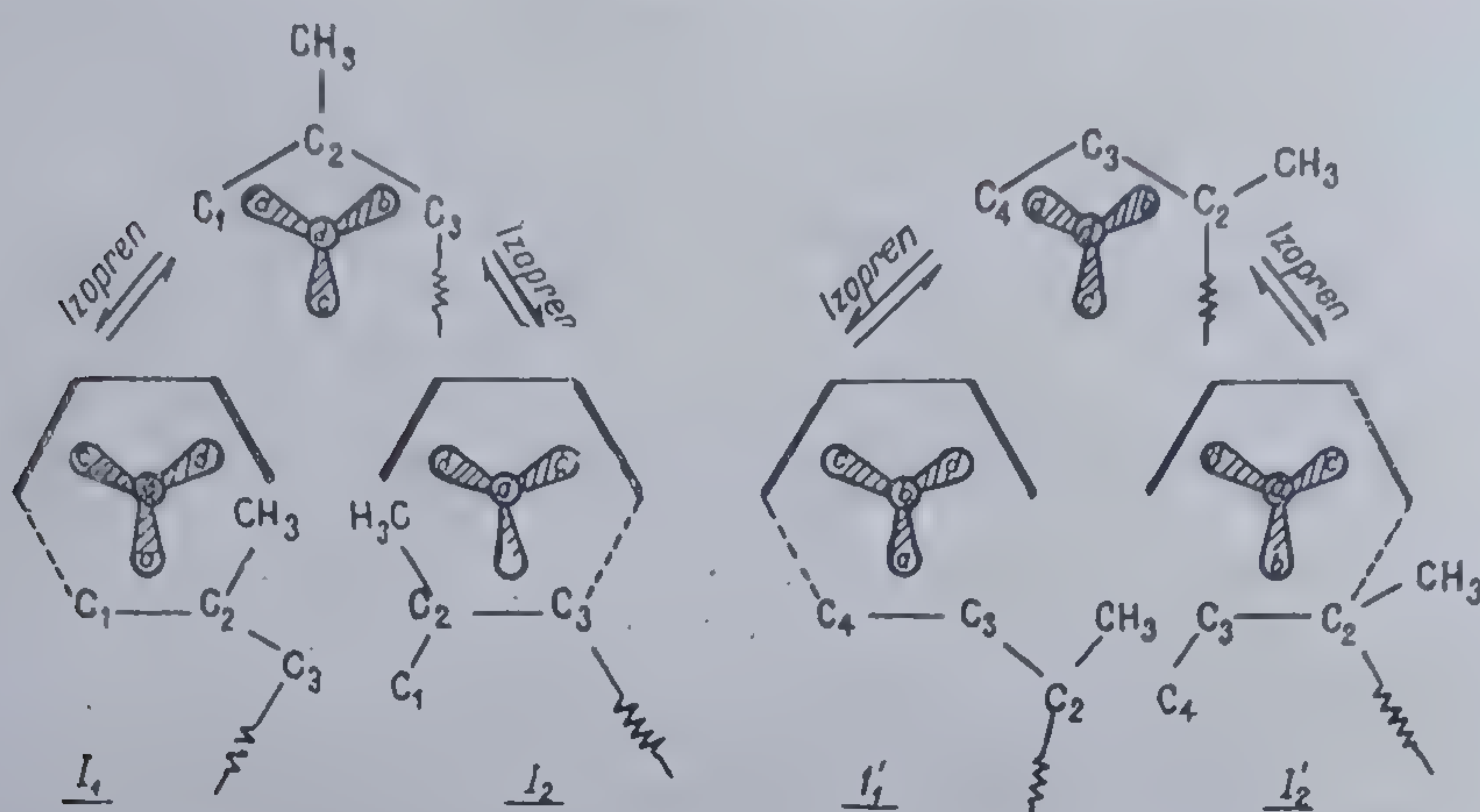


Fig. 46 Mecanismul propus pentru polimerizarea anionică a izoprenului. Stările de tranziție  $I_1$  și  $I'_1$  conduc la microstructura 1,4; starea de tranziție  $I_2$  conduce la microstructura 3,4, iar  $I'_2$ , la microstructura 1,2 [13]

Tabela 46, cuprinde valorile  $\Delta E_{rs}$ , pentru toate interacțiunile posibile între  $I$ ,  $I'$  și  $C_4$ ,  $C_1$ . Se constată că atacul  $C_4$  este în oarecare măsură favorizat și se presupune că  $P_I$  are valori cuprinse între 0,7—0,8. Dacă  $\Delta E_{rs}$  nu manifestă preferință pentru atacul asupra  $C_4$ ,  $P_I = 0,5$ ; un avantaj deosebit ar prezenta  $P_I = 1$ .

Schemele de reacție pentru cele două tipuri de extremități ale lanțului rezultă din figura 46. Probabilitățile corespunzătoare pot fi confruntate cu microstructura observată prin intermediul ecuațiilor din sistemul [2—20]. :

$$\text{Probabilitatea microstructurii 1,4} = P_I(P_I) + P_{I'}(P_{I'})$$

$$\text{Probabilitatea microstructurii 1,2} = P_{I'}(P_{I'_2}) \quad [2-20]$$

$$\text{Probabilitatea microstructurii 3,4} = P_I(P_{I_2})$$

Rezultate asemănătoare s-au obținut pentru structura polibutadienei și pentru capacitățile de reacție relative ale butadienei și izoprenului [23].

#### 2.4. INTERACȚIUNEA MONOMER-MEDIU ÎN PROCESUL DE POLIMERIZARE [24—34]

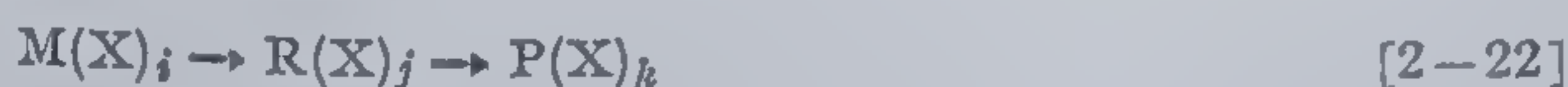
Transformarea monomerului  $M$ , în polimerul  $P$ , poate fi reprezentată prin :



unde  $R^*$  — sînt produse intermediare active (lanțuri în creștere). Această reprezentare nu exprimă însă interacțiunea lui  $M$ ,  $R^*$ ,  $P$  cu mediul, care se



produce întotdeauna în sistemele reale. Din acest motiv, o exprimare generalizată a transformării monomerului în polimer, luînd în considerare și interacțiunile corespunzătoare cu mediul este:



în care  $X$ , exprimă particulele mediului ce interacționează cu moleculele monomere, centrele active ale lanțurilor în creștere și cu unitățile structurale ale polimerului format;  $i, j, k \geq 0$ .

În cazul cînd interacțiunea chimică dintre monomer și particulele mediului determină creșterea vitezei absolute de transformare, sau doar a vitezei relative ea poartă denumirea de activare chimică, iar monomerul respectiv chimic activat.

Activarea chimică a monomerului se poate produce prin efecte intra-, intermoleculare, sau mixte.

Prezența în sistem a particulelor  $X$ , aflate în interacțiune cu monomerul, nu influențează doar capacitatea de reacție a acestuia, ci poate determina, apariția unui nou centru activ, capabil să rețină particule  $X$ , de unde rezultă posibilitatea modificării capacității de reacție a catenelor în creștere și favorizării unor mecanisme de polimerizare ce nu caracterizează monomerul inițial, aflat în mediul inert.

De asemenea interacțiunile particulelor  $X$  cu monomerul inițial și unitățile structurale ale polimerului format modifică sensibil energia liberă de polimerizare. Astfel, dacă potențialul chimic al unităților structurale, componente ale macromoleculei și moleculelor monomere în prezența mediului  $X$  se notează prin  $\mu_{PX}$  și  $M_{MX}$ , modificarea potențialului chimic în procesul de polimerizare se exprimă prin ecuația:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{PX} - \Delta\mu_{MX} = \mu_P - \mu_M + \Delta\bar{G}_X = \Delta\mu_0 + \Delta\bar{G}_X \quad [2-23]$$

în care:  $\mu_P$ ,  $\mu_M$  și  $\Delta\mu_0$  sînt potențialele chimice ale polimerului, monomerului și respectiv variația potențialului chimic pentru procesul de polimerizare realizat în mediu inert;  $\Delta\bar{G}_X$  — diferența energiilor libere ale interacțiunilor  $X$  cu unitățile structurale ale polimerului și monomerului.

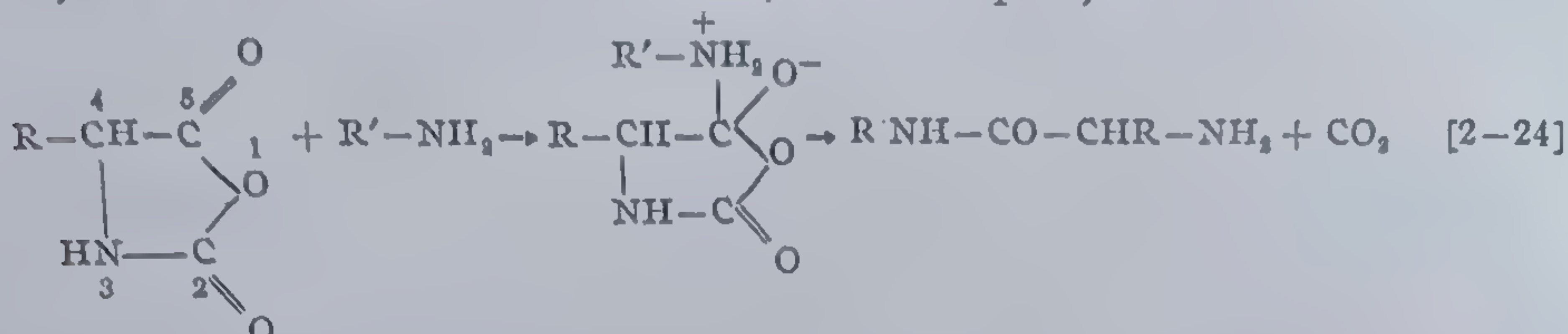
#### 2.4.1. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intramoleculare

Un exemplu caracteristic în care se manifestă efectul intramolecular, constînd în redistribuirea densității electronice pe legături interne ale monomerului sub acțiunea particulelor de mediu  $X$ , poate fi considerată polimerizarea *N-carboxianhidridelor*, conducînd la formarea *polipeptidelor*. Mecanismul acestei reacții a fost cercetat de către M. Szwarc [26].

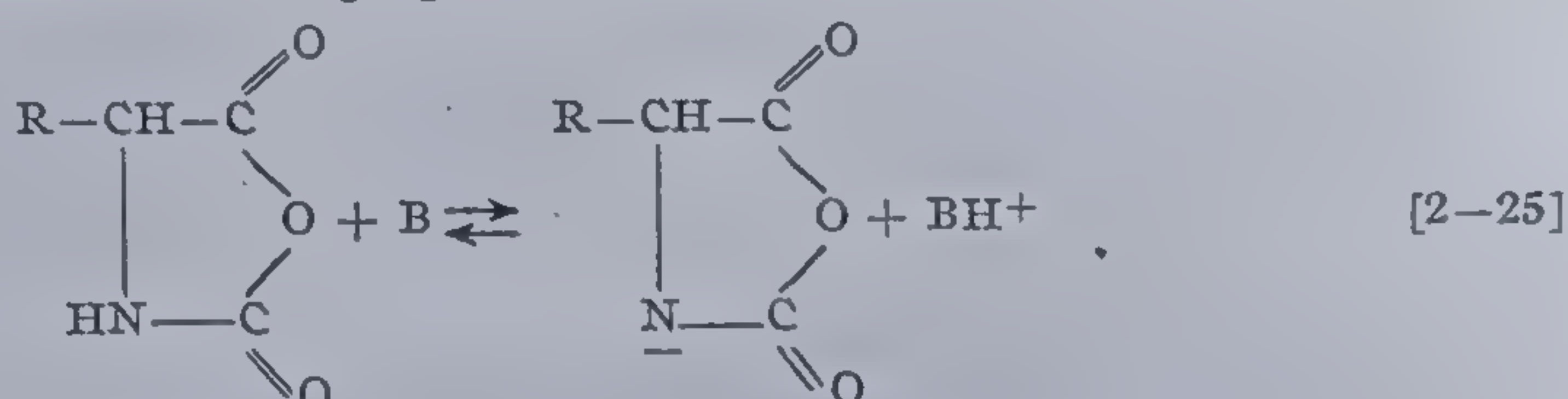
*N-carboxianhidridele*, polimerizează ușor în prezența bazelor (amine, alcali, alcoolați alcalini ai metalelor etc.). Lucrînd în prezența aminelor



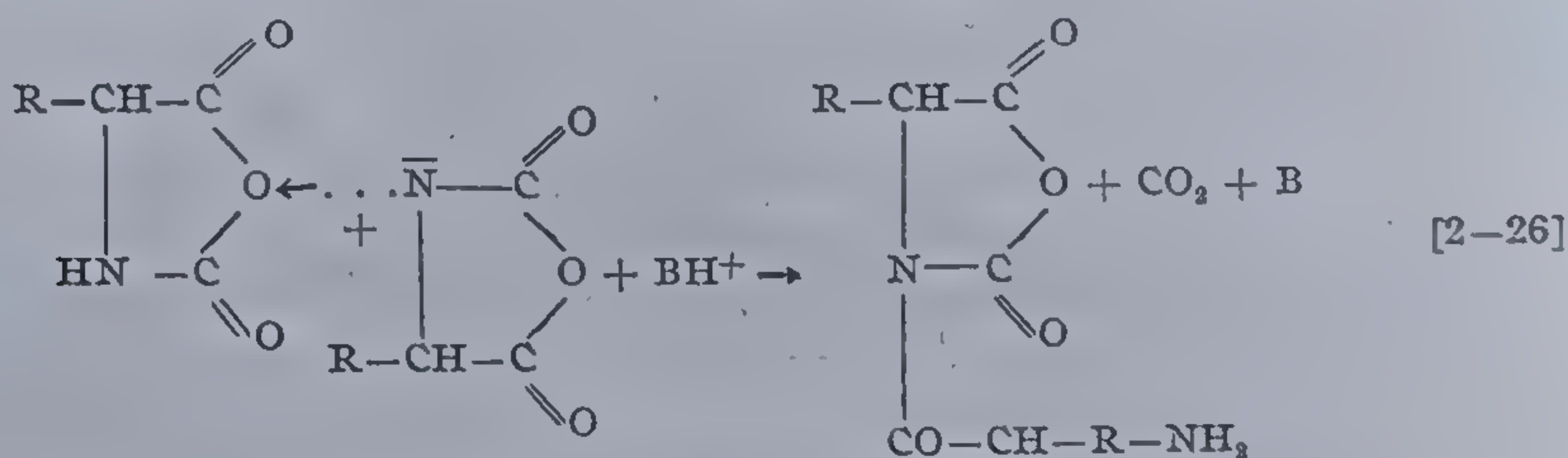
primare are loc atacul nucleofil al grupei aminice asupra carbonului aparținând carbonilului monomerului, aflat în poziția 5:



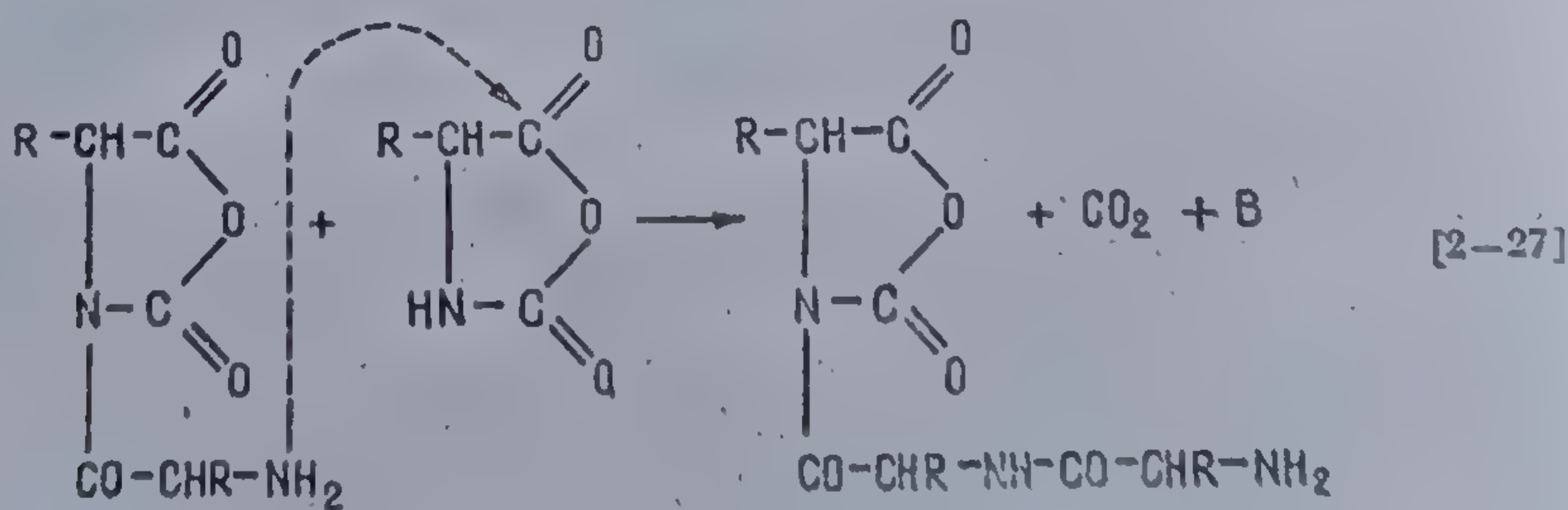
Creșterea lanțului se produce similar, dar cu participarea grupei aminice de la capătul lanțului macromolecular. Această schemă nu explică însă datele obținute la polimerizarea inițiată cu amine secundare, sau baze puternice. C. H. Bamford și H. Block au propus în 1961 un alt mecanism, bazat pe accepțiunea că în prezența unor baze suficient de puternice, monomerul există în două forme [27]:



În acest caz, inițierea se produce atât prin forma „normală” cât și prin cea ionizată a monomerului:

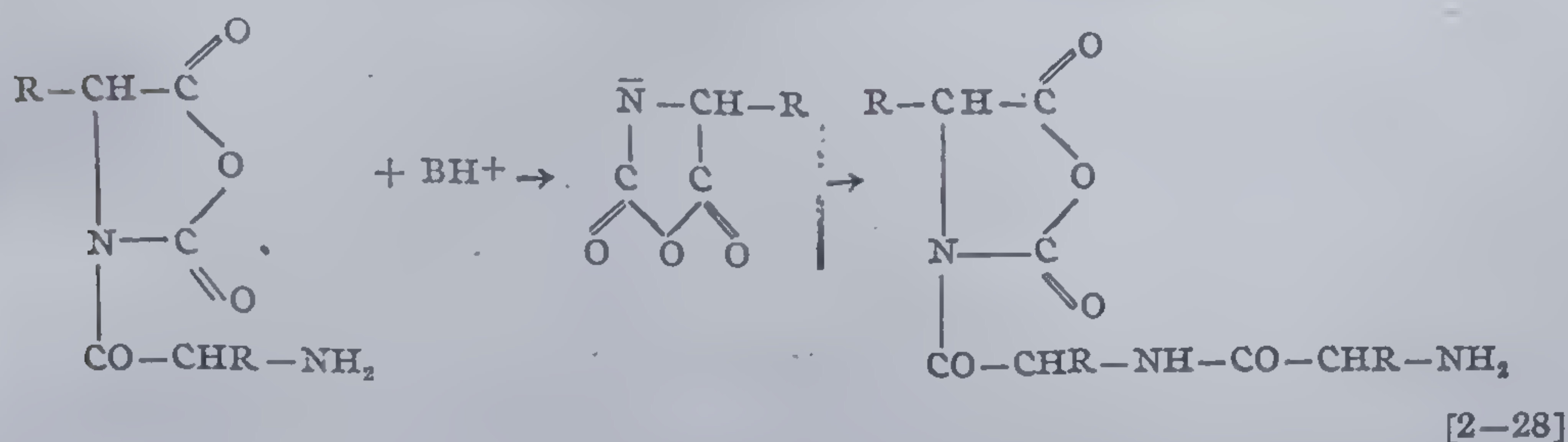


rezultă un dimer bifuncțional, a cărui grupă aminică finală atacă și se adăunează în mod similar molecula monomeră inițială:





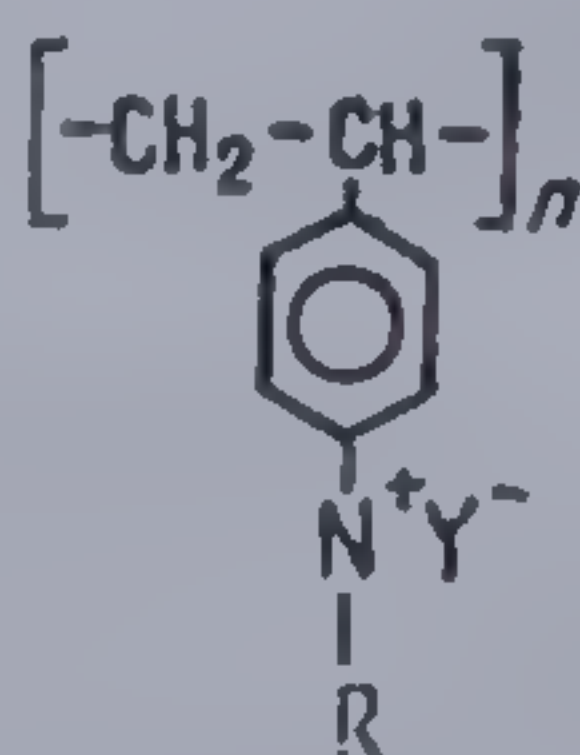
Pe de altă parte și ciclul poate fi atacat de către monomerul ionizat:



Utilizarea inițiatorilor cu atomi de carbon marcați  $\text{C}^{14}$  a permis confirmarea acestui mecanism de reacție și a probat în special că în prezența aminelor tari creșterea lanțului, se realizează de preferință după reacția [2-28].

Un alt caz interesant este acela al sistemelor în care rezultă legături suficient de stabile *monomer-activator* [30-34].

Astfel, prin reacția 4-vinil-piridinei cu halogenalchilii, după Menșutkin, realizată în medii organice (benzen, nitrobenzen, acetonitril, dimetilsulf-oxid, propenilcarbonat, metanol) la temperaturi de  $-5^\circ\text{C}$ , rezultă substanțe macromoleculare amorfe cu formula generală:

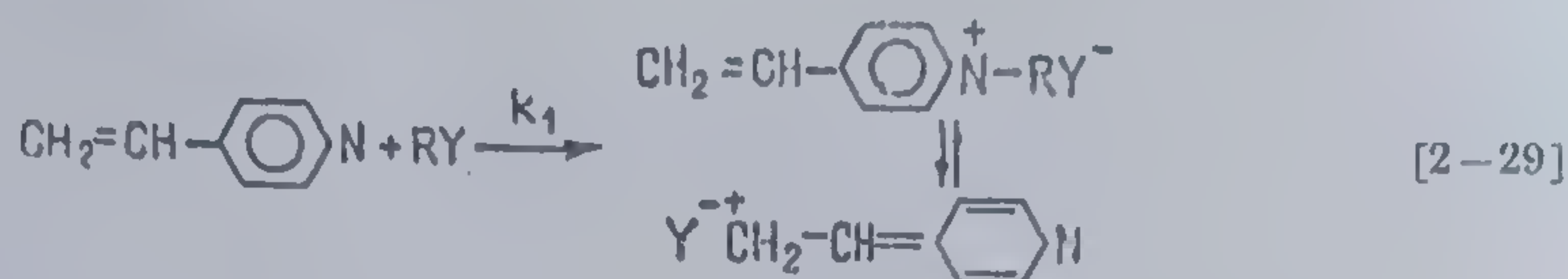


ca rezultat al *polimerizării spontane* a 4-vinilpiridinei. La un exces de monomer, formarea polimerului încetează odată cu consumarea halogenalchilului, iar în sistem rămâne 4-vinilpiridină nereacționată. Această comportare evidențiază legătura dintre formarea sării și procesul de polimerizare, arătând că sistemul cuprinde doar moleculele monomere care au suferit reacția Menșutkin. Inhibitorii radicalici puternici, de natura benzochinonei, difenilpicrilhidrazilului, N-oxizilor, nu frânează procesul, nu influențează vâscozitatea polimerilor, ceea ce permite excluderea eventualei desfășurări radicalice a reacției.

Conducând reacția vinilpiridinei și bromurii de etil în mediu de acrilonitril sau stiren, rezultă polimeri ce nu conțin unități structurale poli(acrilonitrilice) sau stirenice, monomerii corespunzători îndeplinind rol de solvenți și nu de agenți de copolimerizare. Aceasta permite eliminarea ipotezei cu privire la polimerizarea după mecanisme anionice sau cationice obișnuite. Rezultă că polimerizarea 4-vinilpiridinei în aceste condiții se pro-



duce după un mecanism specific, avînd la bază reacția lui Menșutkin:

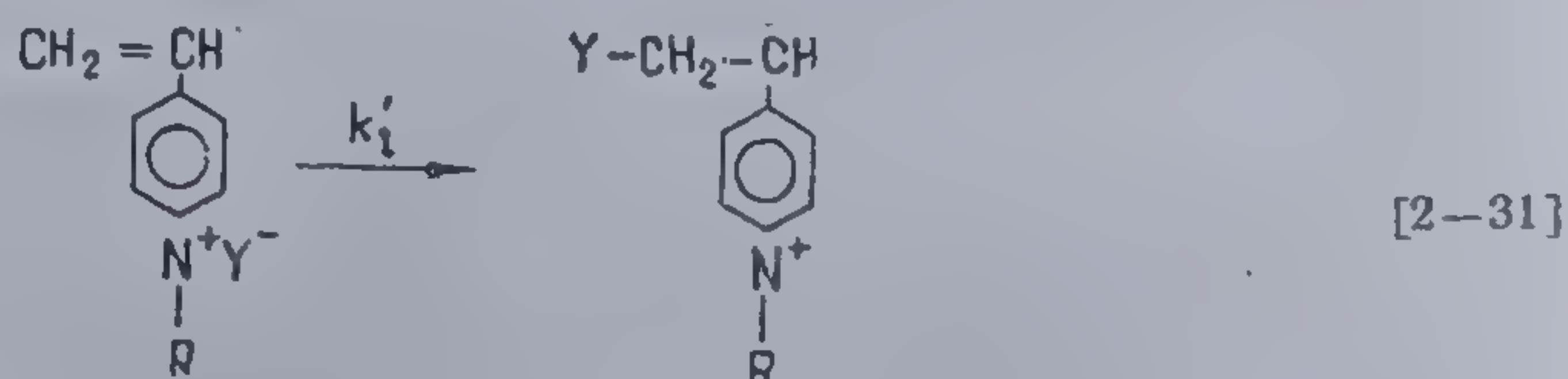


Viteza acestui stadiu ( $v_1$ ) se exprimă prin:

$$v_1 = -\frac{dx}{dt} = k_1 x^2 \quad [2-30]$$

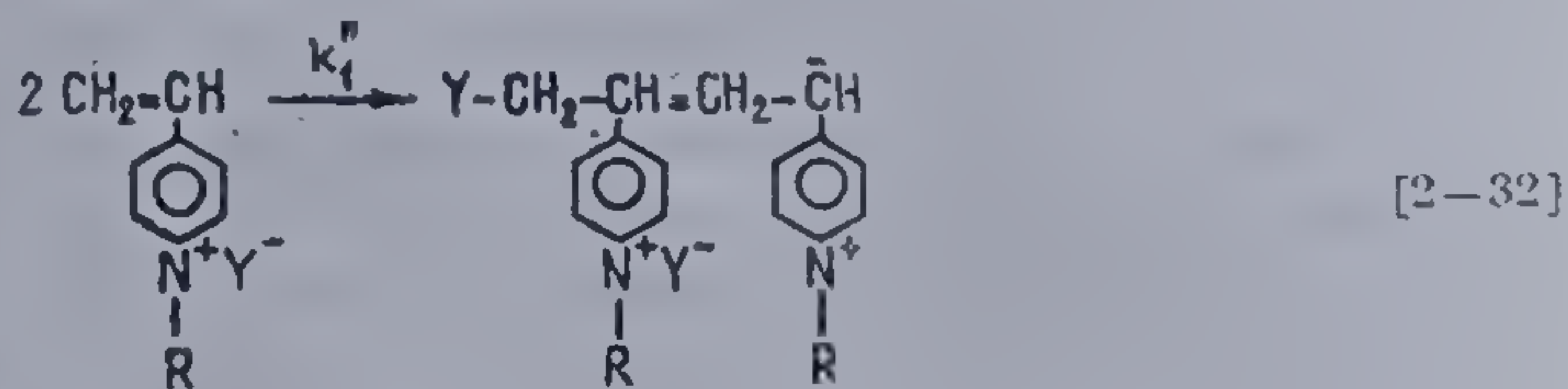
în care  $x$  — concentrația 4-vinilpiridinei și halogenurii de alchil, care pentru simplificare s-au considerat egale.

Rezultă o moleculă monomeră tip sare și datorită apariției unei încărcări pozitive la atomul de azot are loc deplasarea puternică a electronilor  $\pi$  aparținînd dublei legături în sensul ciclului piridinic, însoțită de creșterea puternică a caracterului electrofil. Monomerul activat adăunează simplu chiar agenți nucleofili slabi. Rolul unui asemenea agent îl îndeplinește anionul:



Această reacție se definește prin inițiere monomoleculară [24].

O altă cale, ipotetică de formare a *zwitterionului* este inițierea bimoleculară:



Viteza inițierii monomoleculară se exprimă prin:

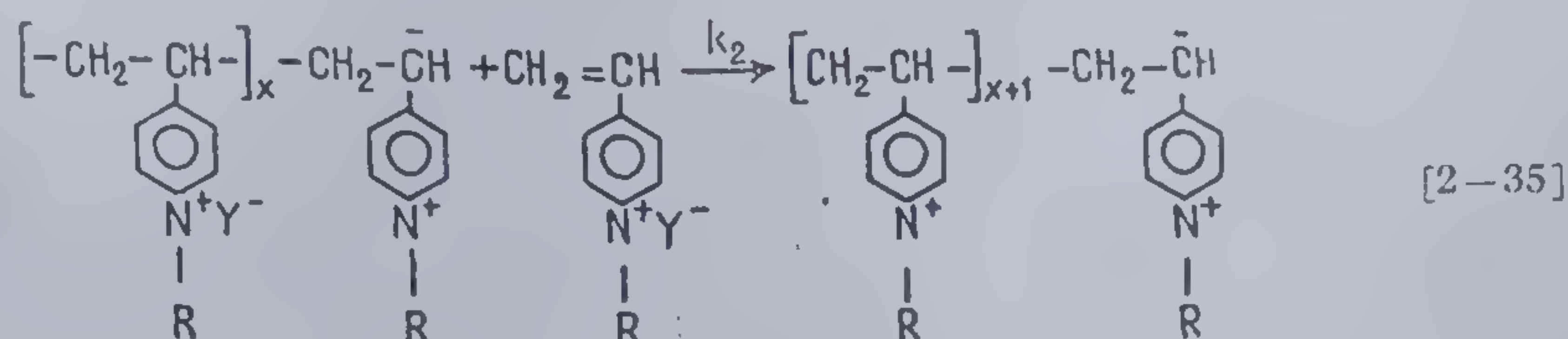
$$v'_1 = k'_1 m \quad [2-33]$$

iar a celei bimoleculară este:

$$v''_1 = k''_1 m^2 \quad [2-34]$$



$k_1', k_1''$  — constantele respective;  $m$  — concentrația monomerului activat chimic. Reacția de creștere este:



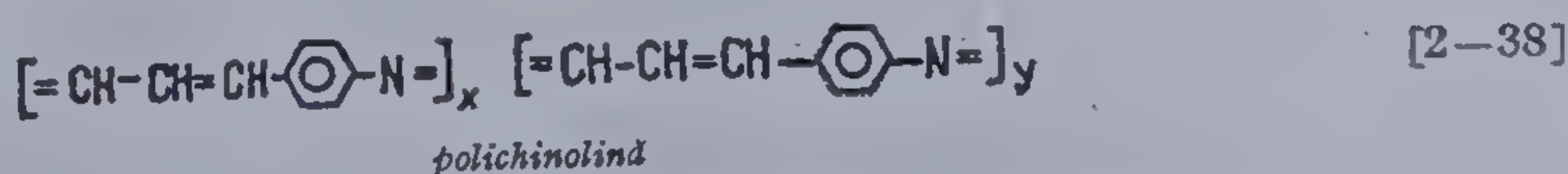
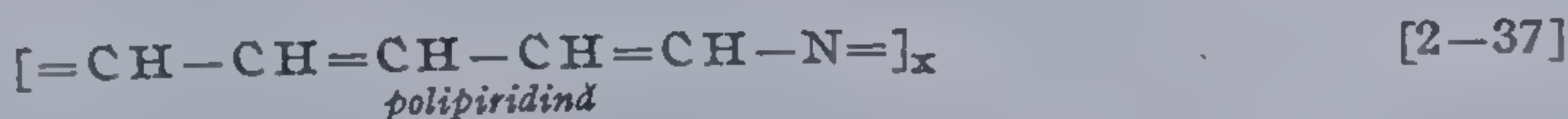
Viteza reacției de creștere:

$$v_2 = -\frac{dm}{dt} = k_2 nm \quad [2-36]$$

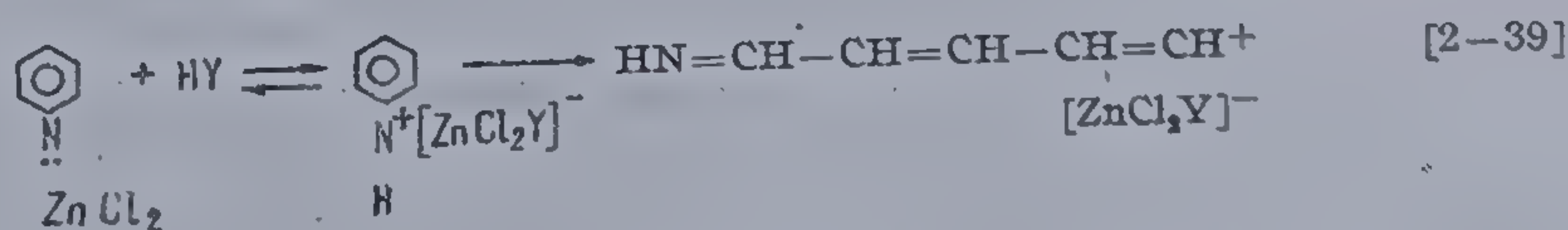
$k_2$  — constanta vitezei de reacție;  $n$  — concentrația lanțurilor în creștere.

Cercetarea cineticii polimerizării în funcție de natura halogenalchilului și polaritatea mediului, a arătat că polimerizarea se accelerează cu creșterea mobilității halogenului din halogenura de alchil, prin scăderea lungimii radicalului hidrocarbonat, sau trecerea de la solvenți slab polari la cei cu constantă dielectrică ridicată.

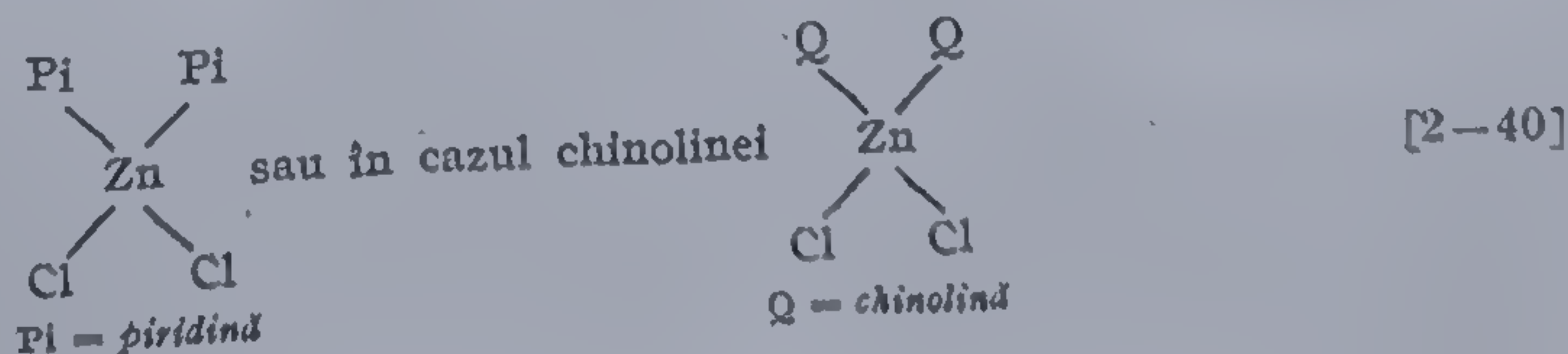
Principial identic, decurge polimerizarea și copolimerizarea heterociclorilor aromatice complex legate, bazată pe deschiderea nucleului. Astfel, încălzirea topiturilor complexelor piridinei și chinolinei la temperaturi depășind  $350^\circ\text{C}$ , respectiv  $250^\circ\text{C}$  în prezența activatorilor protonici ( $\text{HPO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , clorhidrați de piridină sau chinolină) conduce la formarea compuşilor macromoleculari termostabili, paramagnetici, ce pot fi exprimați prin structurile:



Studii cinetice indică ca cel mai probabil mecanism de reacție următorul [35, 36]:

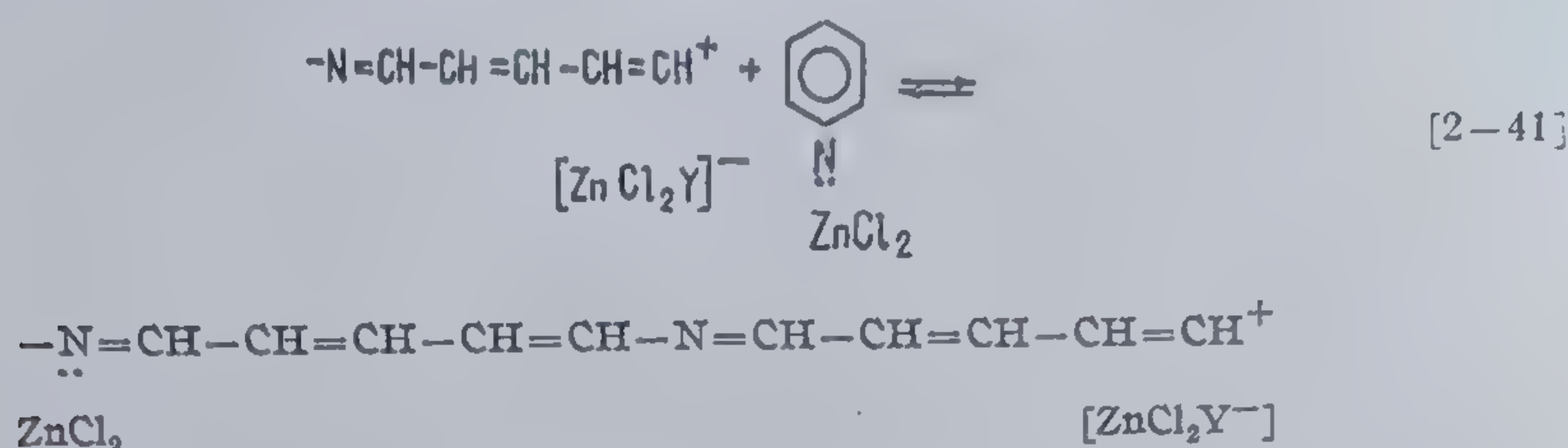


(Pentru simplificare în această reacție s-a luat în considerare un singur nucleu piridinic legat la clorura de zinc din complexul):





Creșterea lanțului se realizează prin acțiunea cationului de carboniu din complexul piridinei sau chinolinei cu sarea minerală:

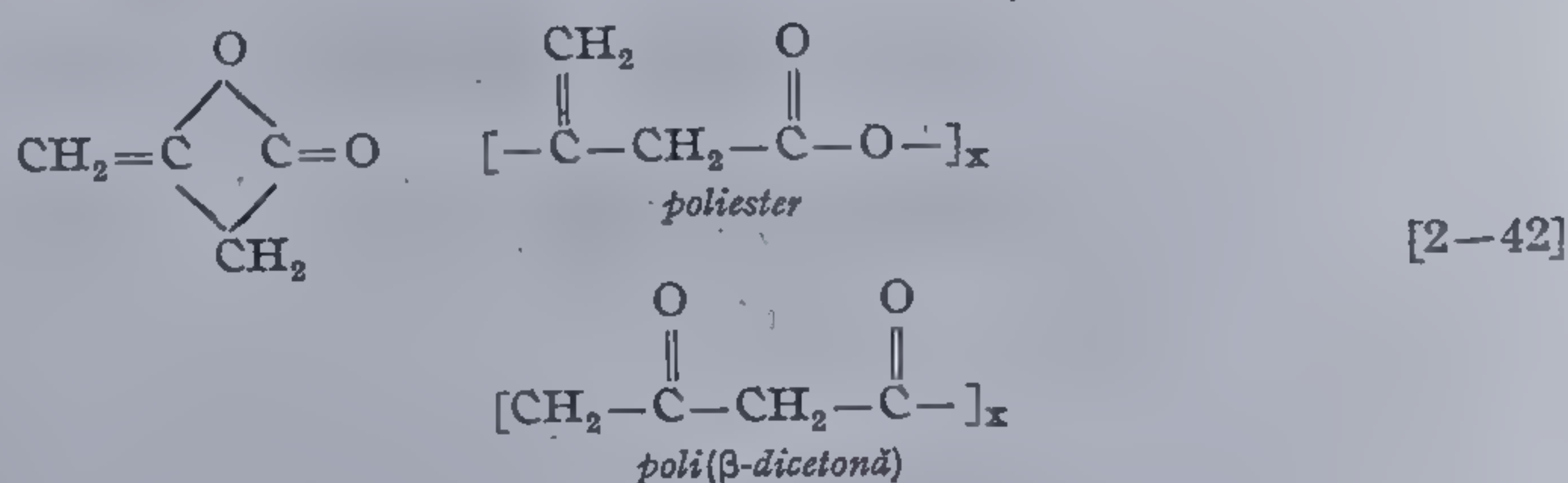


La sfârșitul reacției polimerul poate fi separat din combinația complexă în soluții de acizi minerali concentrați prin precipitare cu apă.

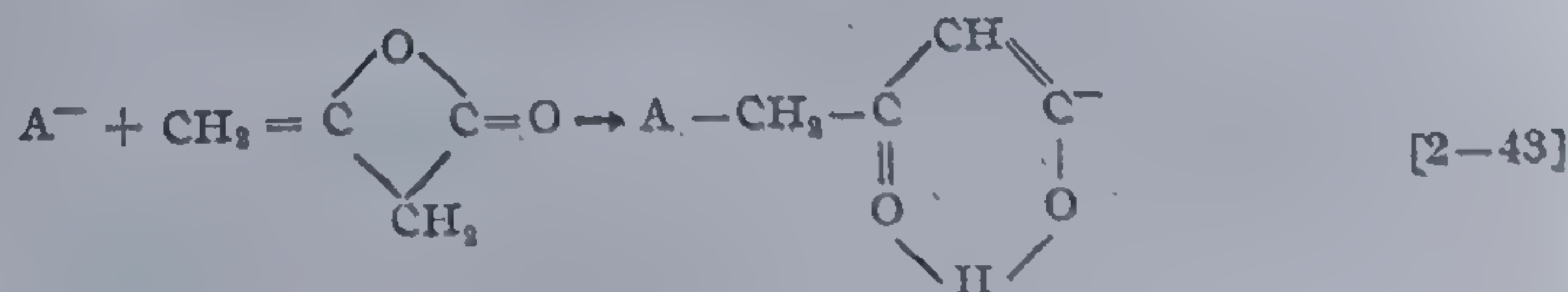
Se observă că reacția de creștere a lanțului este reversibilă și deci la o temperatură dată în sistem se instaurează un grad de conversie determinat de concentrația la echilibru a complexului monomer.

Polimerizarea piridinei și chinolinei prin deschiderea ciclului nu se poate realiza în absența complexilor ceea ce denotă că activarea chimică a acestor monomeri permite obținerea unor compuși macromoleculari de tip nou, imposibil de obținut în condiții de sinteză obișnuite.

În sfârșit, interacțiunea monomerilor și lanțurilor în creștere cu particulele mediului poate influența structura unităților viitorului polimer. Este posibil, ca un asemenea efect să se manifeste la polimerizarea dicetenei inițiată cu magneziu metalic [37]. Se cunoaște că funcție de natura activatorului și condițiilor de lucru, *dicetena* poate polimeriza fie ca *poliester* [38], fie ca *poli(β-dicetonă)* [39]:

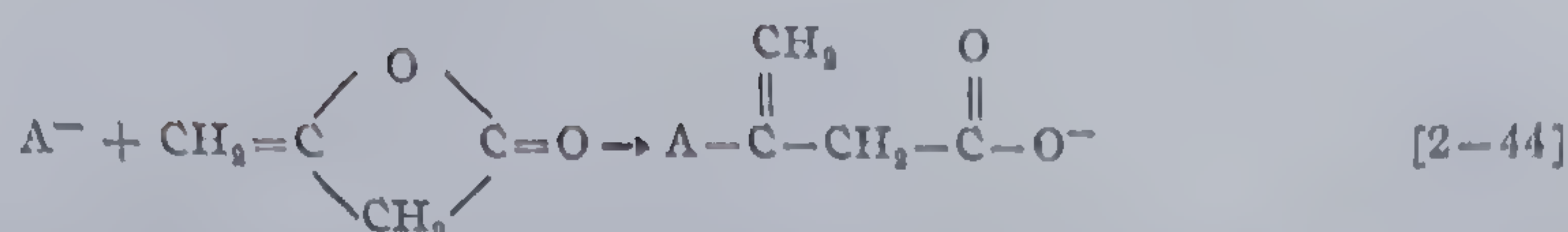


Prin interacțiunea dicetenei cu magneziu se formează substanțe capabile să inițieze polimerizarea anionică a dicetenei, rezultând un copolimer în care raportul unităților structurale poliesterice și poli(β-dicetenice) este 1:1. Structura fiecărei unități este determinată de atacul nucleofil al grupei vinilice aparținând monomerului, exercitat asupra anionului în creștere:

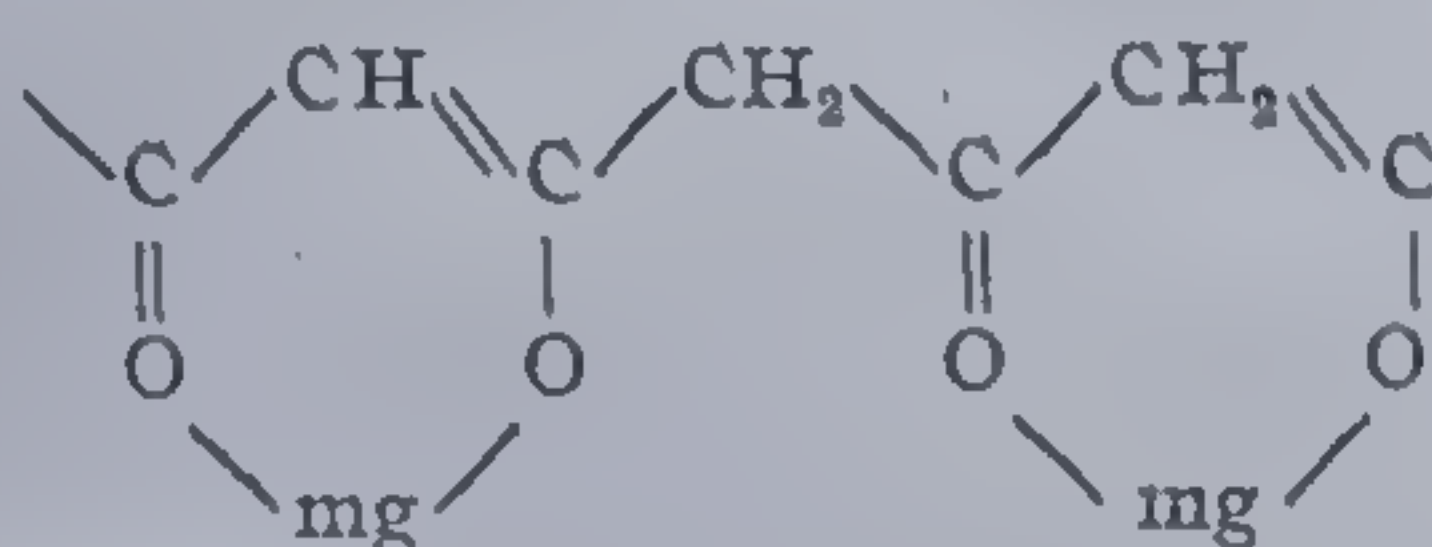




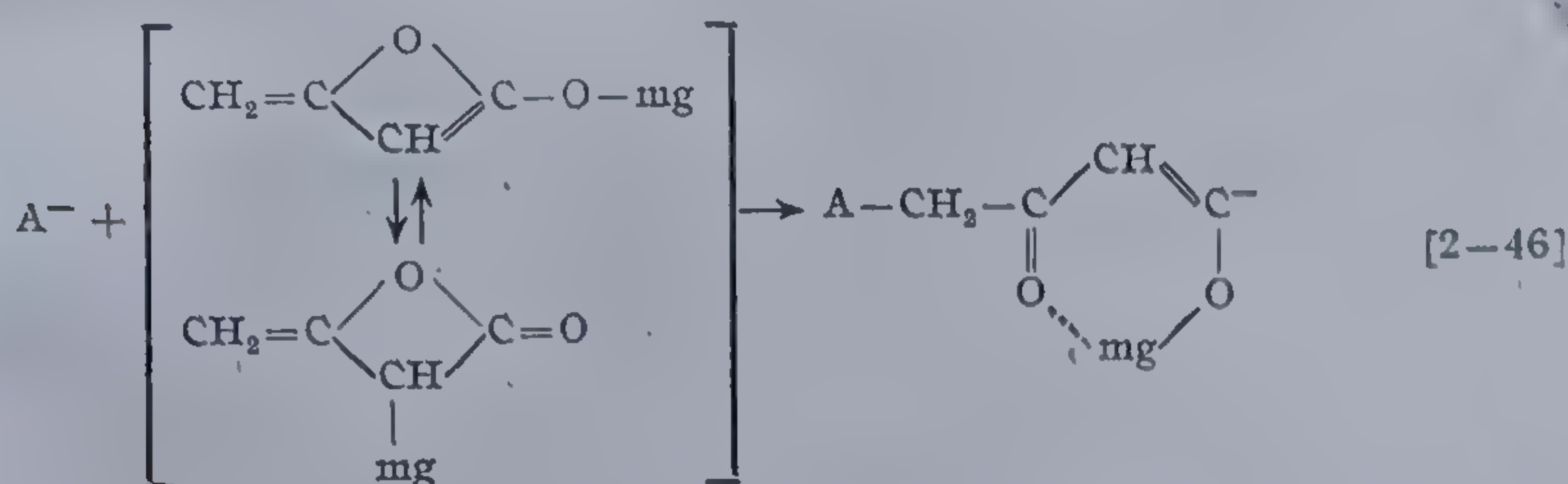
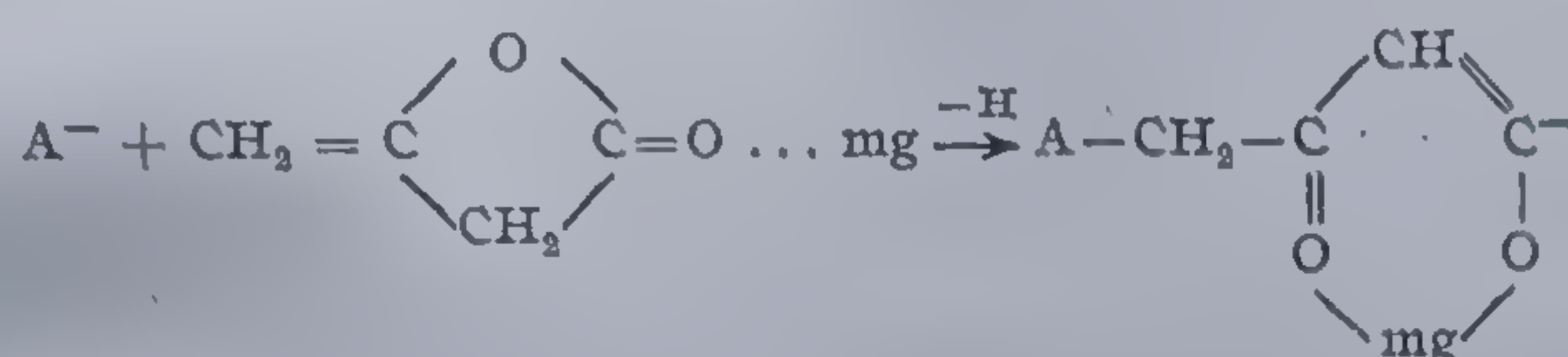
sau



Totuși când polimerizarea se realizează utilizând magneziu metalic fin dispersat și în exces, reacția se produce cu separare de hidrogen și formare de *polichelat*:



care prin tratare cu acid se transformă în *poli(β-dicetonă)*. Se crede că în acest caz participă la polimerizare molecule de monomer la care se află fixat magneziul, după una din reacțiile:



Anionul chelat este mai stabil decât anionul format prin reacția [2-44] și de aceea procesul manifestă preferințe în direcția creerii unităților chelatrice β-dicetonice. Cu alte cuvinte noul monomer, rezultat prin interacțiunea dicetenei cu magneziul este chimic activat pentru formarea *poli(β-dicetonei)*.

#### 2.4.2. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intermoleculare

Interacțiunea chimică a monomerului cu particulele mediului constă uneori în modificarea caracterului legăturilor intermoleculare dintre particulele reactanților, însoțită de schimbul distribuției și orientării lor reciproce.



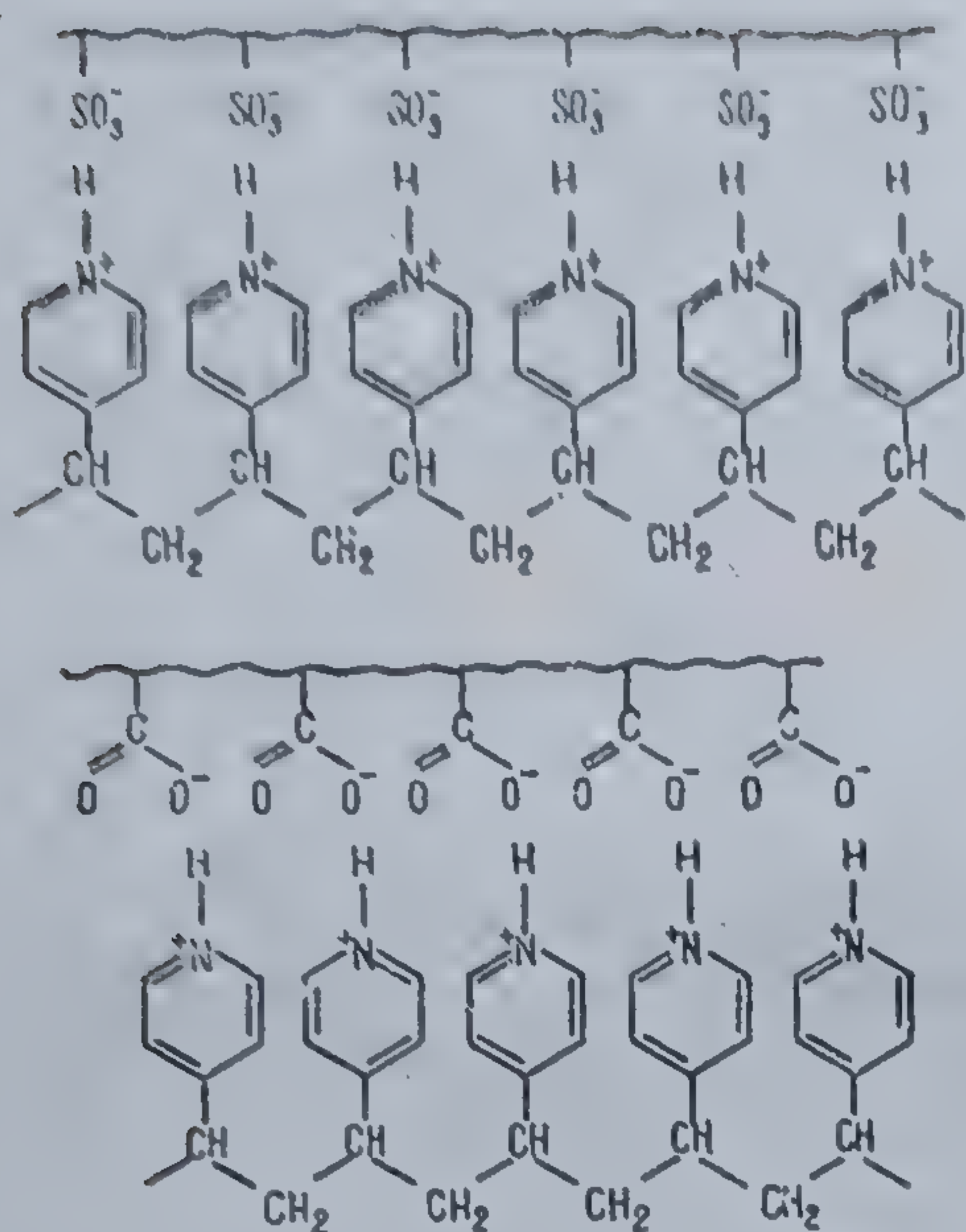


Fig. 47 Dispunerea moleculelor în stratul cristalin smectic al complexului acizilor *p*-metacrililoxibenzoic și *p*-metiloxibenzoic [24]

Efectul intermolecular se manifestă la polimerizarea combinațiilor de cuplare. [42]. Se cunoaște că ureea și tioureea formează în prezența unor substanțe *cristali tetragonali* care prezintă canale tubulare cu diametru molecular, în care se acumulează molecule din substanța organică. Unele combinații vinilice și dienice înglobate în aceste canale se dispun în succesiuni liniare putînd a fi lesne polimerizate sub acțiunea electronilor rapizi sau radiațiilor  $\gamma$ , Röntgen. Prin iradierea cu electroni rapizi a combinațiilor ocluzionate ale 1,3 butadienei cu ureea sau a 2,5 butadienei cu tioureea se obțin cristali corespunzători poli (1,4 *trans*butadienei), deși polimerizarea obișnuită a acestor monomeri, activată de radiații, conduce întotdeauna la compuși steric neregulați. Slabele acțiuni van der Waals cu pereții canalelor nu pot determina redistribuiri importante ale densității electronice în moleculele monomere. Din acest motiv polimerizarea prin adiție 1,4 *trans* a dienelor înglobate trebuie pusă în primul rînd pe seama efectului intermolecular.

#### 2.4.3. Activarea chimică a monomerilor prin efecte mixte intra- și intermoleculare. Matrițe macromoleculare

Adesea efectele intra- și intermoleculare concurează simultan în procesul de activare chimică.

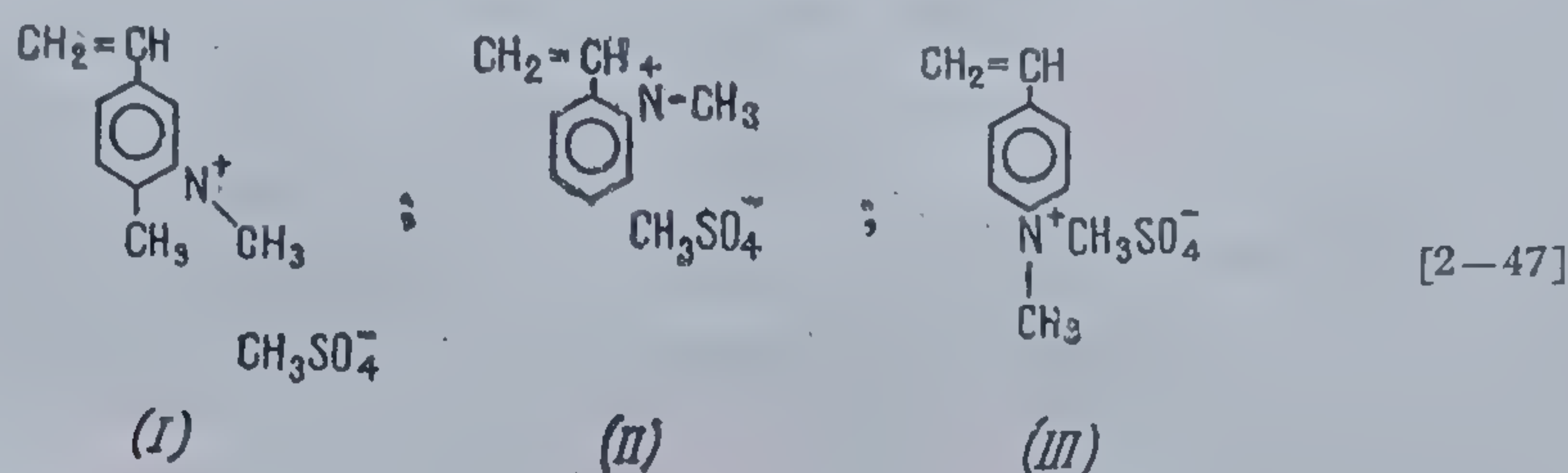
S-a arătat deja că sărurile cuaternare ale 4-vinilpiridinei și halogenat-

Spre a ilustra efectul interacțiunii intermoleculare se poate utiliza drept model inițierea polimerizării acidului *p*-metacriloxibenzoic inițiată de peroxidul de benzoil, în mediu de acid *p*-cetiloxibenzoic [40]. Cu monomerul și mediul de reacție în raporturi echimoleculare, la temperaturi de 87—133° rezultă *cristali smectici* lichizi, a căror structură se dă în figura 47. Este evident că formarea legăturilor de hidrogen între monomer și mediul de reacție nu poate influența direct reactivitatea monomerilor din grupa vinilică. Accelerarea polimerizării și creșterea masei moleculare este condiționată de formarea în sistem a „agregatelor” *monomere labile*, care favorizează creșterea lanțurilor macromoleculare [41]. Nu este exclus ca dispunerea „organizată” a dublelor legături în *straturile smectice* să influențeze mecanismul actului elementar de creștere a lanțului.

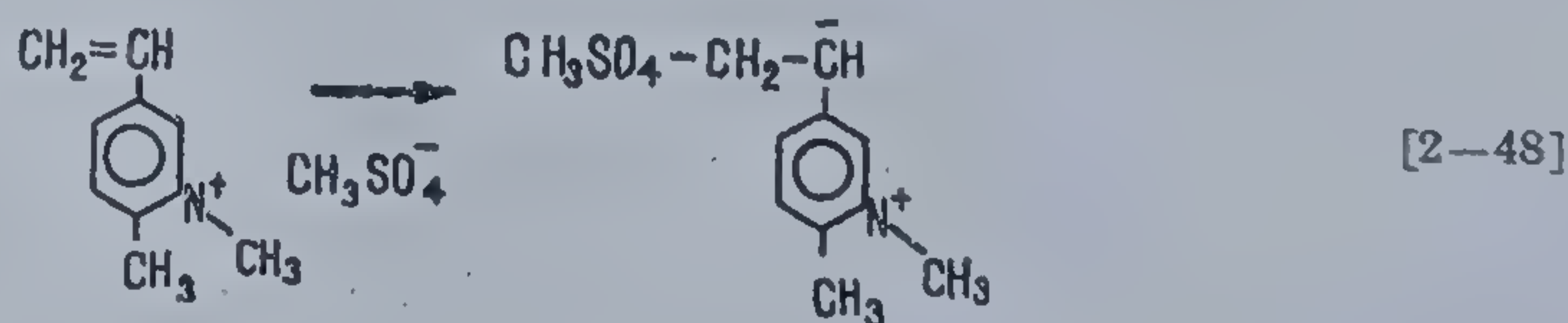


chililor polimerizează spontan în medii organice în „*statu nascendi*”. Conform mecanismului descris este de așteptat ca sărurile cuaternare de amoniu ale vinilpiridinelor, conținând dubla legătură în poziția 5 sau 3 — mai puțin polarizate —, trebuie să prezinte tendințe reduse de polimerizare. În adevăr polimerizarea prin interacțiunea 2 metil-5 vinilpiridinei cu bromura de etil, iodura de metil, dimetilsulfatul în solvenți organici (acetonă, etilacetat, etc.) nu se produce. Sărurile 4- sau 2-vinilpiridinei ale căror anioni prezintă caracter nucleofil redus, la temperaturi scăzute și în solvenți organici, se obțin de asemenea în formă monomeră; asemenea monomeri polimerizează spontan în soluții apoase concentrate.

V. A. K a r g h i n și c o l a b. [32, 43, 44] au studiat polimerizarea spontană a 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I), 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfatului (II) și 1-metil-4-vinilpiridinmetilsulfatului în apă (III):



și au găsit că  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  — aflat în echilibru cu  $\text{CO}_2$  și  $\text{SO}_2$  sînt puternici inhibitori ai acestui tip de polimerizare; se exclude astfel posibilitatea inițierii radicalice rezultatele obținute fiind în bună concordanță cu mecanismul anionic anterior propus și discutat (ecuația [2-32]). E de așteptat ca viteza formării centrilor activi pe această cale să fie cu atît mai intensă cu cît dubla legătură este mai puternic polarizată. În cazul 1,2 dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I) reacția de inițiere este de ordinul I, în acord cu ecuația [2-32]:



Curbele cinetice ale polimerizării în soluții apoase concentrate (peste 2,5 mol/l) pînă la valori ale gradului de conversie apropiate de unitate, se încadrează bine în coordonate ale reacțiilor de ordinul I (Fig. 48) ceea ce atestă că reacția globală, în raport cu monomerul, este tot de ordinul I. Totuși, viteza inițială de transformare scade brusc prin diminuarea concentrației inițiale în monomer, deși în reacții de ordinul I acest parametru nu este o funcție de concentrație. În același timp se constată o micșorare puternică a vîscozității, deci a masei moleculare, a polimerilor. Curioasă este și dependența vitezei de polimerizare de temperatură și masa moleculară, curbele prezentînd cîte un maxim (Fig. 49, 50).



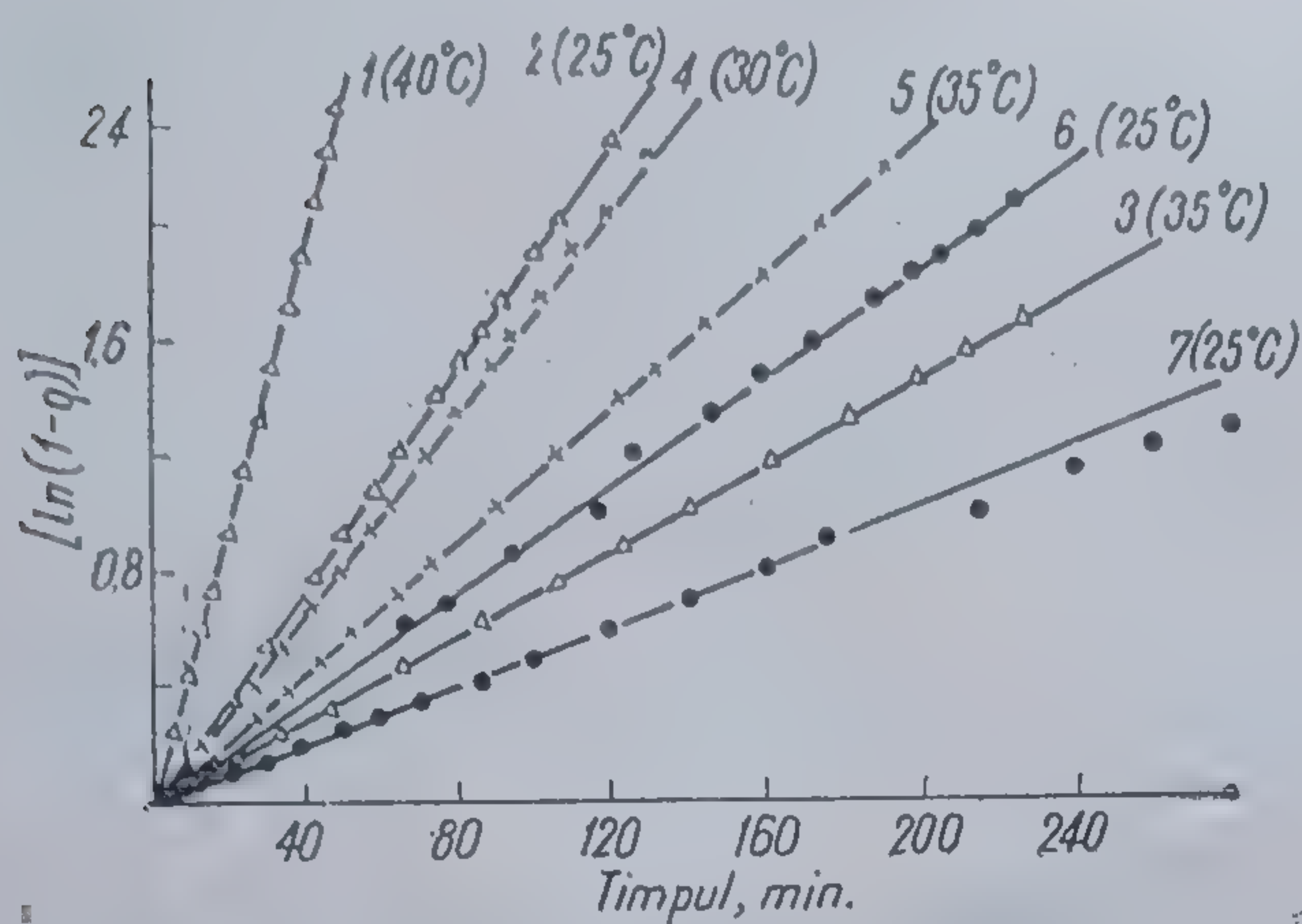


Fig. 48 Curbele cinetice ale polymerizării spontane ale sărurilor vinilpiridinice, în soluții apoase, construite în coordonate tipice pentru reacții de ordinul I: 1, 2, 3-1 metil-4-vinilpiridinmetilsulfat; 4, 5-1-metil-2-vinil-piridinmetilsulfat; 6, 7-1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat. Concentrațiile: 1-3-3,5 mol/l; 4,5-4 mol/l; 6-3 mol/l; 7-2,5 mol/l. Temperatura: 1-40°; 2,4,6,7-25°C; 3,5,-35°C [24]

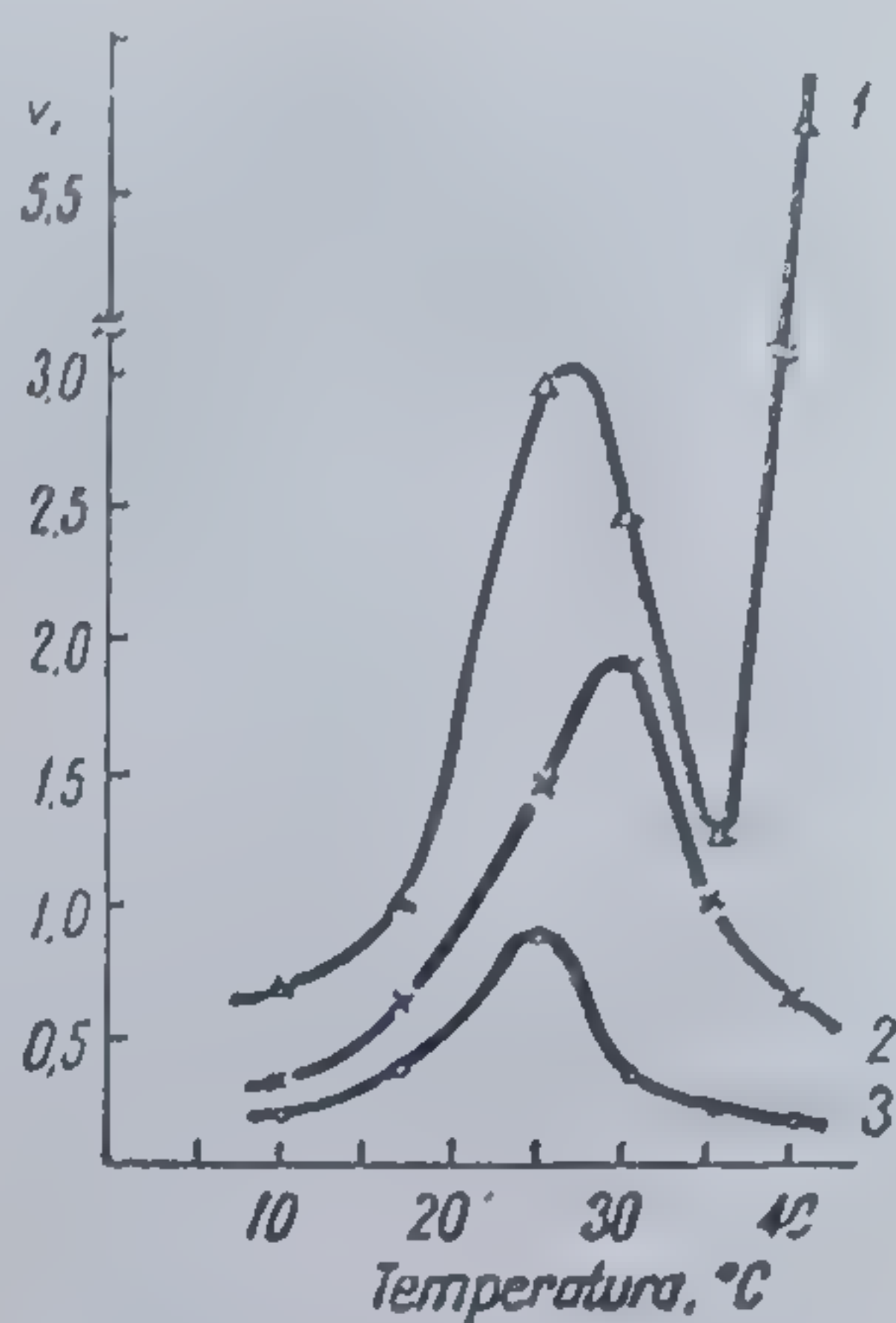


Fig. 49 Dependența vitezei inițiale a polymerizării spontane la sărurile vinilpiridinice cu temperatura:

1 - metil-4-vinilpiridinmetilsulfat;  
2 - 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfat;  
3 - 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat; 1,2-conc. 4 mol/l; 3-conc. 3 mol/l [24]

Încercările de a corela datele experimentale cu reprezentările cunoscute ale cineticii omogene nu conduc la rezultate pozitive. Se obțin în schimb explicații dacă se admite formarea în soluții concentrate a asociațiilor moleculare monomere „cupluri labile”, în care probabilitatea continuării creșterii lanțului este mult mai mare comparativ cu cea din lichidul complet dezordonat. Structura ipotetică a unor asemenea asociate este redată în figura 51.

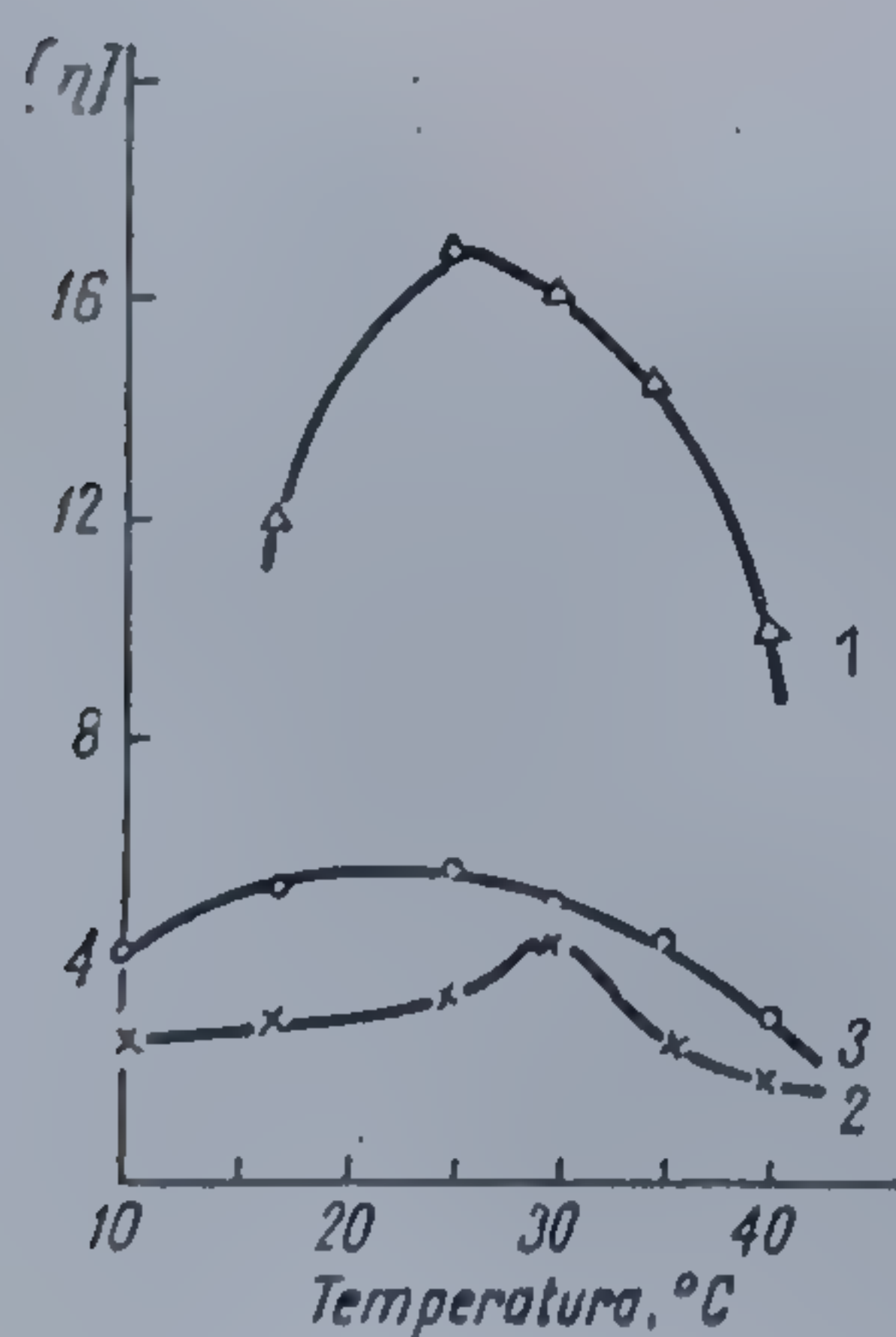


Fig. 50 Dependența viscozității polymerilor cu temperatura: 1) 1-metil-4-vinilpiridinmetilsulfat, 3,5 mol/l; 2) 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfat, 4 mol/l; 3) 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat, 3 mol/l; viscozitatea s-a determinat în soluții 0,05 N de KBr în apă [24]

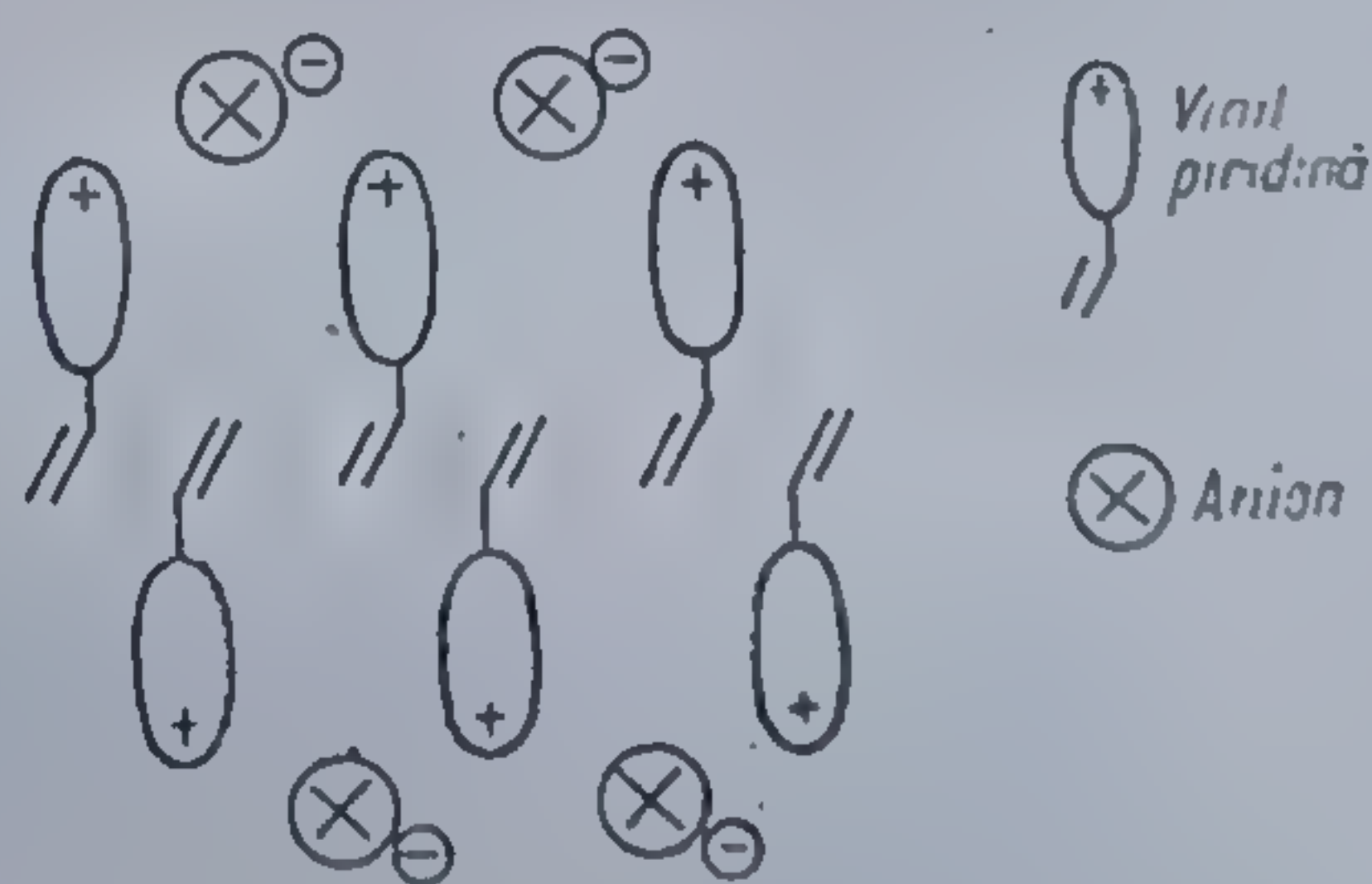
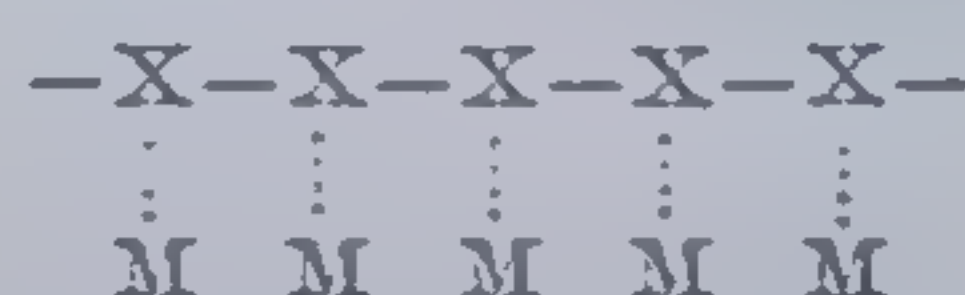


Fig. 51 Structură ipotetică a agregatului regulat, în soluție apoasă [24]



Se presupune că dublele legături ar forma stratificări hidrofobe, înconjurate de un strat dublu de ioni hidratați.

Manifestarea simultană a efectelor intra- și intermoleculare în activarea chimică este strâns legată de polimerizarea matricială. Este de presupus că particulele activatorului X sînt chimic legate în succesiuni de dimensiuni mari și că la adăugarea monomerului rezultă sistemul:

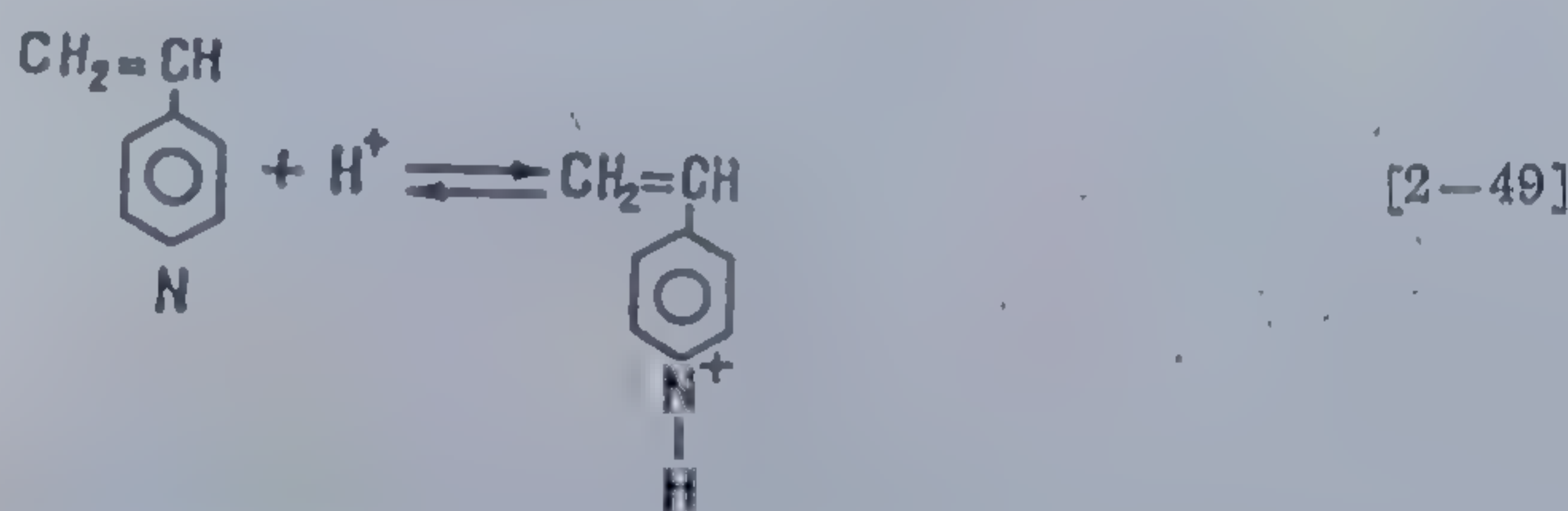


Monomerul și matrița se pot selecta astfel încît posibilitățile de reacție ale monomerilor M legați de X să fie mai mari decît ale moleculelor monomere libere. În acest caz, pentru fiecare succesiune  $X_n$  din moleculele activate ale monomerului va crește lanțul  $M_n$ .

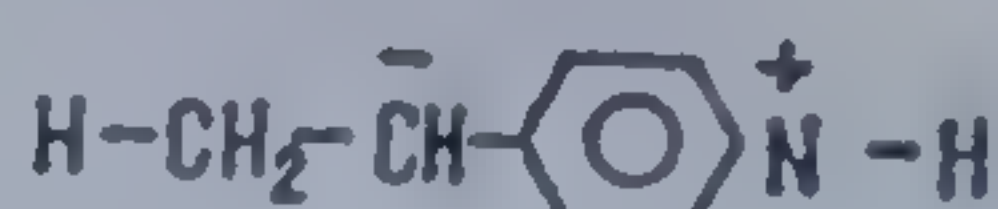
Conform acestor concluzii a fost posibilă polimerizarea sărurilor 4-vinilpiridinei pe matrițe macromoleculare [24].

Drept matrițe, s-au utilizat *poliacizi* tari de tipul *poli(acidului stirensulfonic)*, *poli(etilensulfonic)* sau *alginic*.

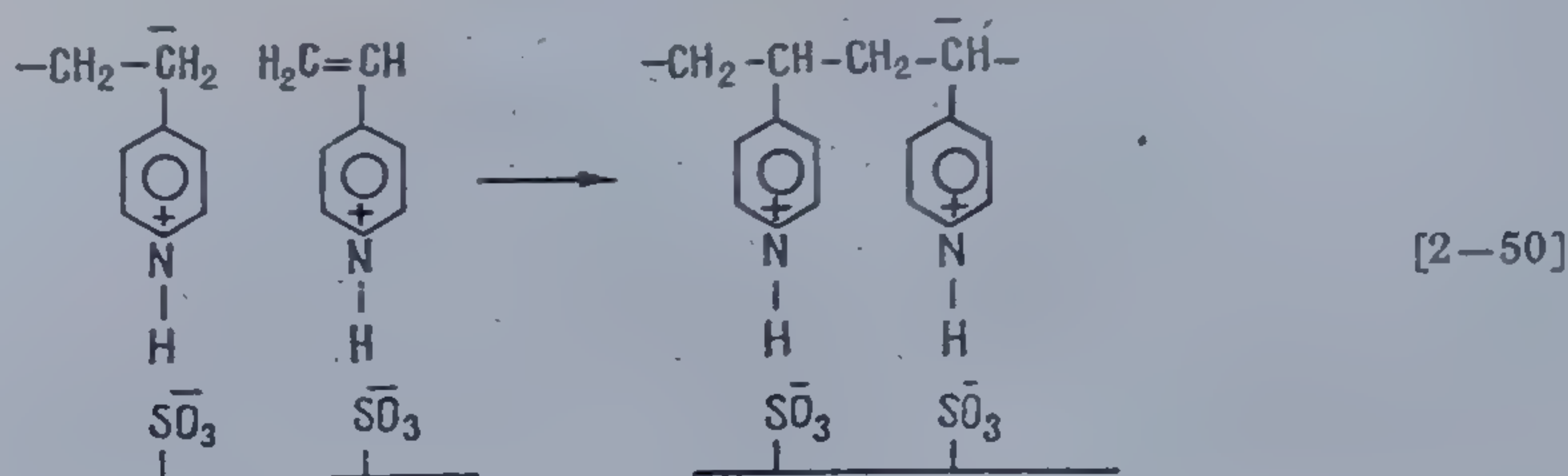
Primul stadiu al reacției este activarea chimică a monomerului:



după care urmează inițierea, avînd ca rezultat formarea *zwitterionului*:

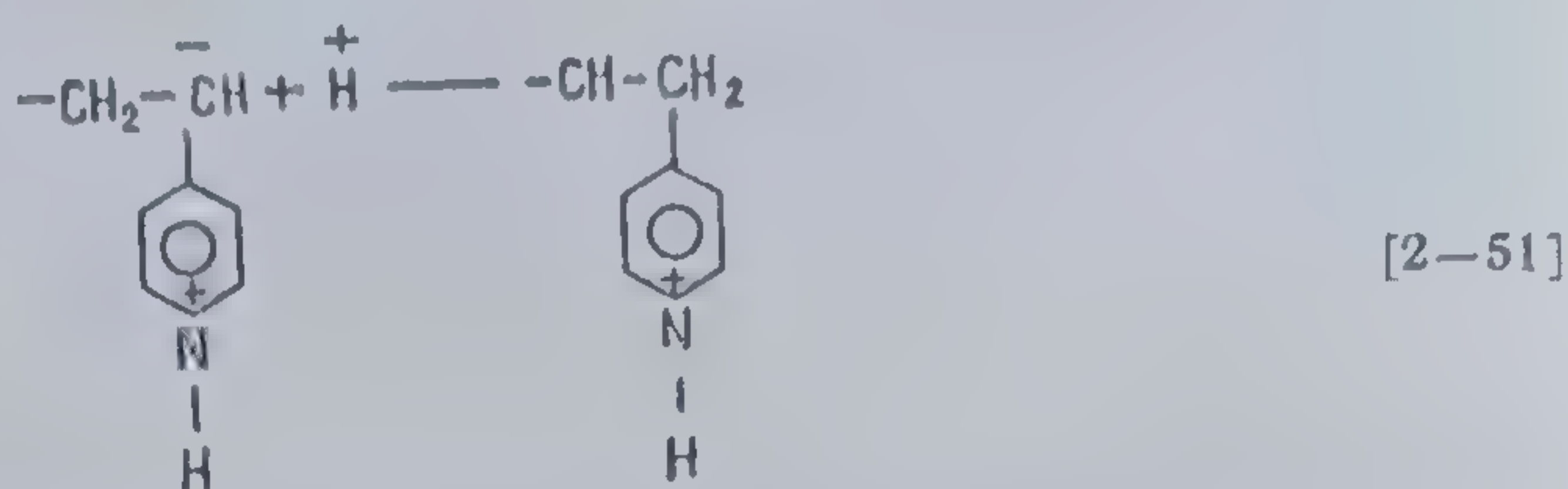


Urmează creșterea lanțului pe seama monomerului activat chimic pe catenele macromoleculare ale poliacidului:





Se presupune că întreruperea are loc prin adăția protonului la ionul în creștere:



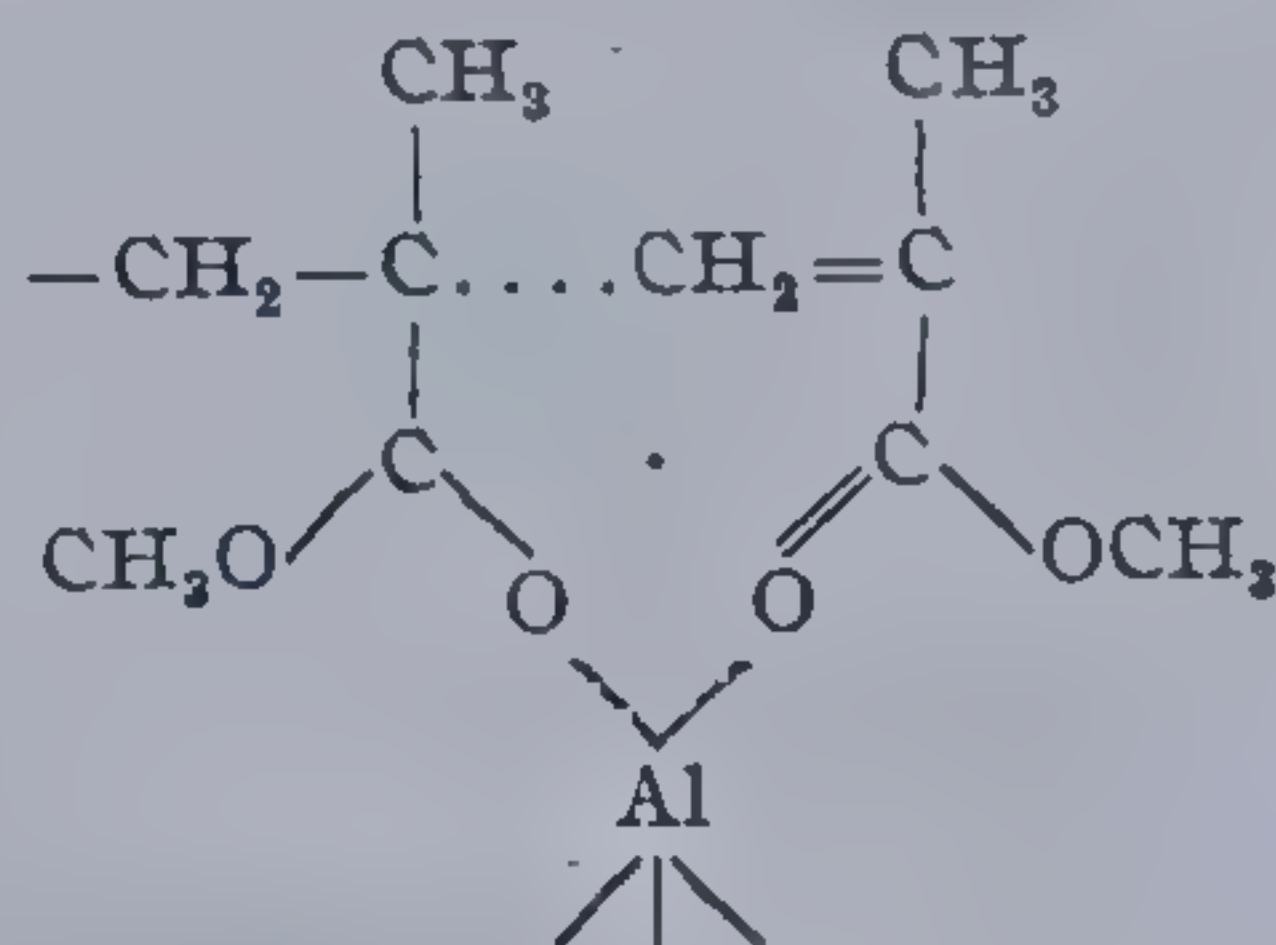
Este interesantă capacitatea deosebită a centrelor active aparținând catenelor crescătoare de a ataca doar moleculele 4-vinilpiridinei protonizate, procesul de polimerizare astfel realizat caracterizându-se printr-o înaltă selectivitate.

#### 2.4.4. Activarea chimică a monomerilor în polimerizarea radicalică

Este știut faptul că proprietățile radicalilor liberi și viteza reacțiilor radicalice depind în mică măsură de proprietățile mediului, în special de polaritatea sa. Totuși interacțiunile reciproce între cele două componente ale sistemului devin și în acest caz însemnate când între ele se manifestă o activitate specifică de natură chimică sau semichimică.

S-a precizat astfel [45] că introducerea donatorilor protonici în sistemul stiren-2-vinilpiridină modifică sensibil compoziția copolimerilor formați prin inițiere radicalică.

De asemenea fotopolimerizarea metacrilatului de metil în prezența halogenurilor alchilice (clorură sau bromură de aluminiu) este accelerată, fapt considerat ca o consecință a efectelor de activare intermoleculară [46]. Structura ipotetică a unui asemenea complex poate fi reprezentată prin:



Electronul neîmperecheat al radicalului complexat care conform datelor RES se transferă la atomul de aluminiu, în starea de tranziție, trece apoi la monomer. Se presupune că un asemenea act elementar decurge cu mai mare probabilitate decât adăția radicalică obișnuită.

Polimerizarea radicalică în prezența compușilor capabili de complexare este una din direcțiile cele mai recente ale chimiei polimerilor. Dezvoltarea sa va conduce probabil la stabilirea unor metode de sinteză principial noi,



dirijate de viteza și stereochemia proceselor radicalice. De o deosebită perspectivă sînt studiile inițiate recent în domeniul activării chimice a monomerilor, bazate pe formarea complexilor capabili de transfer de sarcină.

#### 2.4.5. Mecanismul formării structurii lanțului în procesul de polimerizare [47]

Se cunoaște că structura lanțurilor macromoleculare prezintă deosebită importanță pentru polimerul obținut, determinînd cristalinitatea și implicit proprietățile de rezistență.

Complecși de tranziție, cu structuri favorabile sintezei polimerilor stereo-regulați, apar fie în condițiile preorientării moleculelor monomere — înainte de a fi polimerizate, fie prin realizarea orientării în procesul de creștere.

În cazul polimerizării omogene, în mediu lichid, efectele de orientare sînt prezente în timpul procesului de creștere, în absența unor factori specifici regulatori, microstructura catenei ordonîndu-se datorită tendinței macro-radicalilor, macrocationilor sau macroanionilor de a lua formele cele mai stabile din punct de vedere energetic.

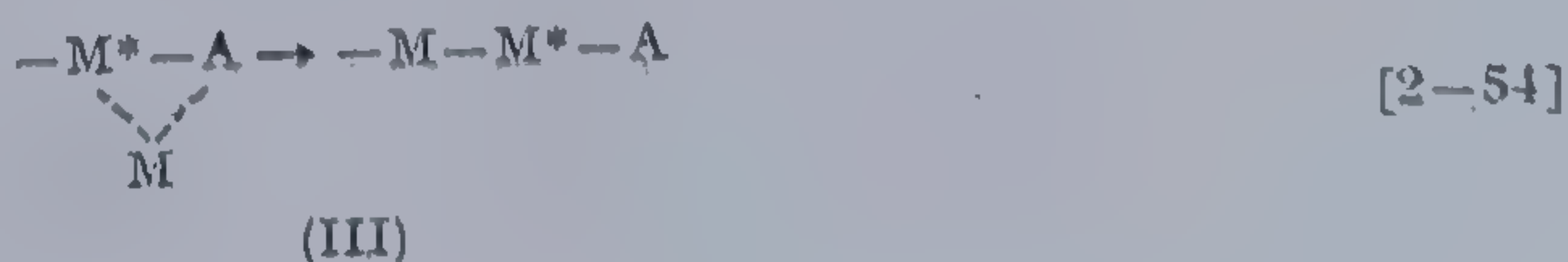
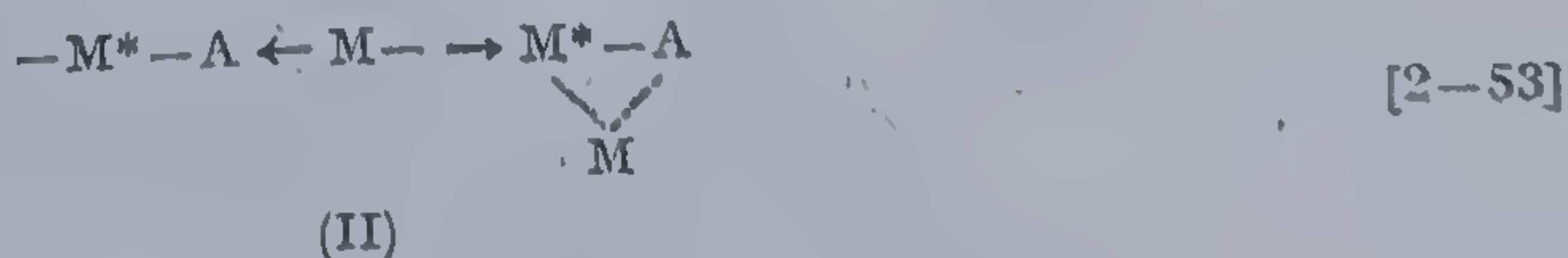
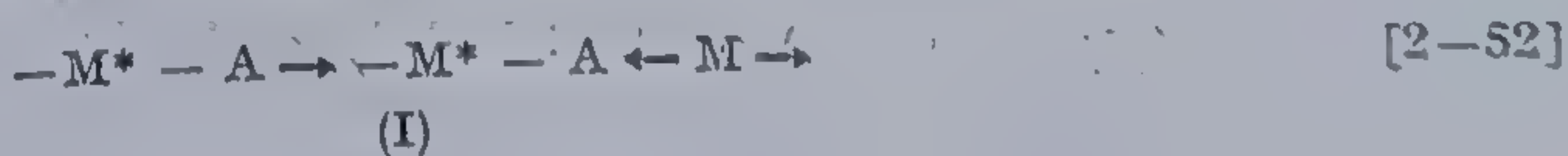
Preorientarea moleculelor monomere, polimerizarea în fază solidă în complecși de canal sau în prezența unui adsorbant potrivit, permite atingerea unui grad înalt de *stereoregularitate*.

Orientarea moleculei monomere, în actul de creștere, necesită acțiunea unui factor specific regulator care apare prin creșterea centrelor „fixate” de polimerizare — perechi ionice sau formațiuni heteropolare, de forma:



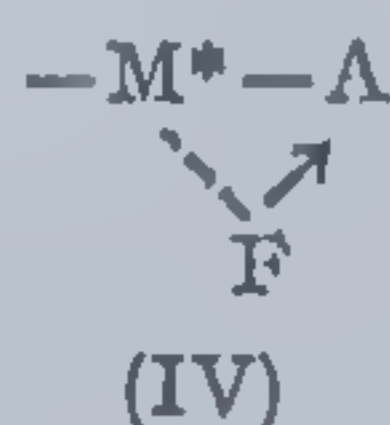
în care  $M^*$  este unitatea finală a lanțului în creștere. Geometria produselor de creștere în asemenea sisteme este influențată de ambele componente —  $M^*$  și  $A$ , caracterul și măsura influenței acestora fiind bine diferențiat.

În forma cea mai generală, reacția de creștere pe centre „fixe”, poate fi reprezentată printr-o schemă cuprinzînd actul coordinării monomerului cu componenta  $A$  (I), formarea unui complex tetracentrat (II) și introducerea moleculei monomere în structura lanțului crescător (III):

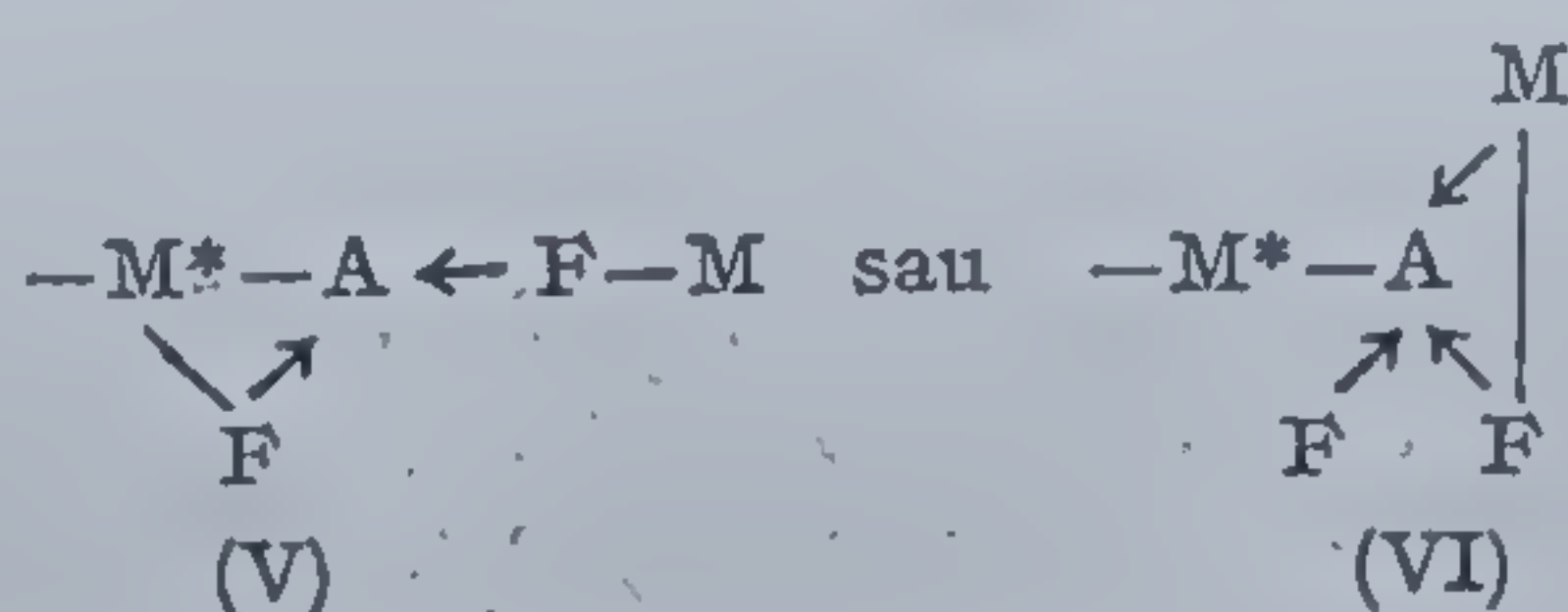




Influența unității finale —  $M^*$  asupra structurii macromoleculei rezultate se va manifesta mai ales la monomeri polari ai căror grupe funcționale (F) ar putea interacționa cu componenta A, ca liganzi, conducând la structuri rigidizate ale centrului „fix” de polimerizare:



Asemenea acte nu pot fi de asemenea excluse pentru molecule monomere capabile să reacționeze cu centrul activ, când este posibilă apariția unui complex de coordinare cu structură mai complicată:



Pentru formarea selectivă a complexilor intermediari caracterizați printr-o structură spațială determinată prezintă importanță natura și geometria componentei A. Rolul său este și mai mare în cazul polimerizării monomerilor nepolari când funcția de orientare a unității finale este limitată de factorul steric.

## 2.5. POLIMERIZAREA RADICALICĂ

### 2.5.1. Radicali liberi

#### 2.5.1.1. Evoluția noțiunii de radical [48]

Termenul de „radical” s-a introdus inițial în chimie în scopul definirii grupelor de atomi ce nu suferă transformări în timpul reacțiilor chimice, manifestându-se într-un fel ca unități structurale independente. De la primele începuturi ale utilizării sale și pînă în prezent, această noțiune și-a modificat esențial sensul.

B e r z e l i u s privea radicalii ca elemente obișnuite, denumindu-i elemente „imitative”, de unde apare și justificarea încercărilor inițiale de numeroși cercetători de a obține radicali liberi făcînd uz de metodele curențe de separare a metalelor din sărurile corespunzătoare.

În secolul al XIX-lea numeroși cercetători s-au preocupat de punerea la punct a metodelor de sinteză a radicalilor liberi. B u n s e n cercetînd reacția dintre zinc și clorura de cacodil, anunță în 1841 obținerea radicalului



cacodil  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ . În 1854 W ü r t z descrie reacția sodiului cu iodura de etil cu producerea unor substanțe în stare gazoasă avînd formula empirică  $\text{CH}_3$  și  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; rezultatele sale erau asemănătoare cu cele ale lui F r a n k l a n d referitoare la reacția iodurii de etil cu zincul.

Punerea la punct a metodei de determinare a masei moleculare, prin măsurarea densității de vapori, a indicat că radicalii obținuți prin metodele amintite, reprezintă de fapt dimerii corespunzători. Astfel, radicalul cacodil preparat de B u n s e n s-a dovedit a fi  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ , iar substanțele caracterizate prin formulele empirice  $\text{CH}_3$  și  $\text{C}_2\text{H}_5$  — etan, respectiv butan. Apariția teoriei structurii a impus chimiștilor să trateze radicalii ca derivați ai carbonului tetravalent. Într-adevăr, la începutul secolului al XX-lea G o m m b e r g a probat că hexafeniletanul, în soluție, se găsește în echilibru cu produsul său de descompunere — radicalul trifenilmetil, o particulă ce conține un atom de carbon trivalent:

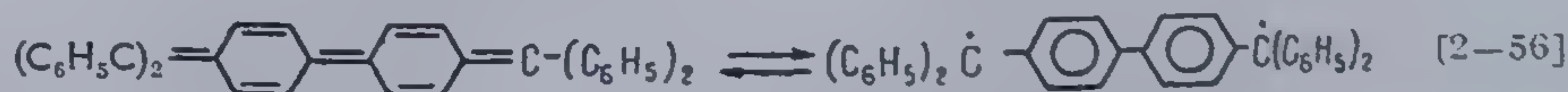


Experiențele lui G o m m b e r g au constituit începutul cercetărilor în domeniul sintezei radicalilor liberi stabili, obținîndu-se în scurt timp numeroși compuși de acest tip.

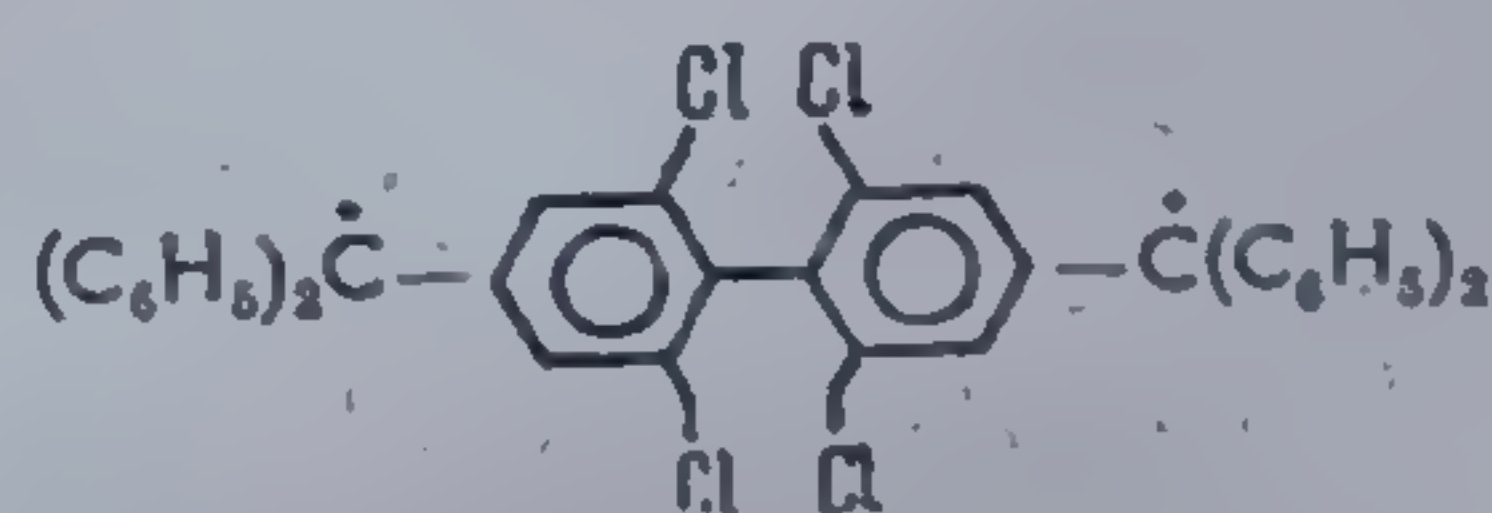
După descoperirea radicalilor liberi trebuia lămurită existența compușilor chimici în constituția cărora intră doi atomi de carbon trivalenți. O asemenea substanță a fost sintetizată pentru prima dată în 1907 de către C i c i b a b i n, cu structura:



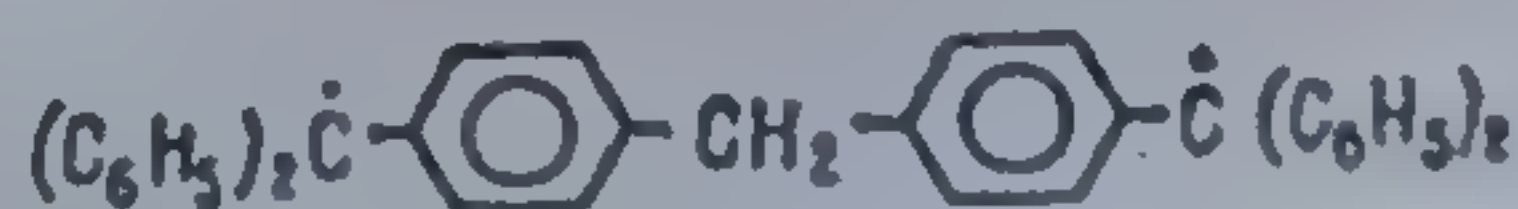
Un asemenea radical nu rezultă prin disocierea unei substanțe oarecare, cazul *monoradicalilor*, ci prin trecerea unei molecule hidrocarbonate în stare excitată de triplet:



Ulterior s-a dovedit posibilă sinteza unor compuși chimici pentru care starea de bază este cea *biradicalică*. Spre exemplu:

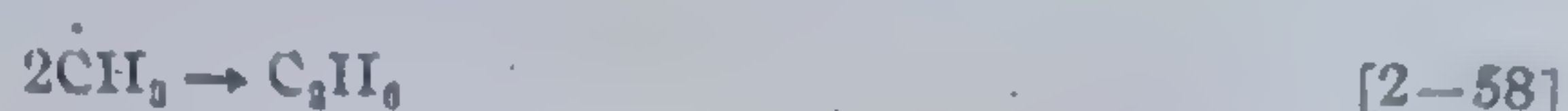
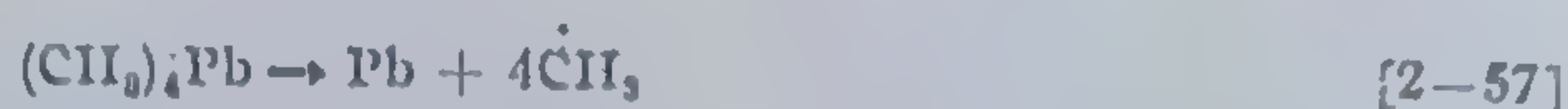


sau





În 1925 T a y l o r a presupus existența radicalilor ca produse intermediare, identificate într-o serie de reacții decurgând în fază gazoasă, iar ulterior această presupunere a fost demonstrată prin reacția pirolizei tetramețilplumbului, însoțită de eliberarea radicalilor metil care ulterior se recombina la etan:

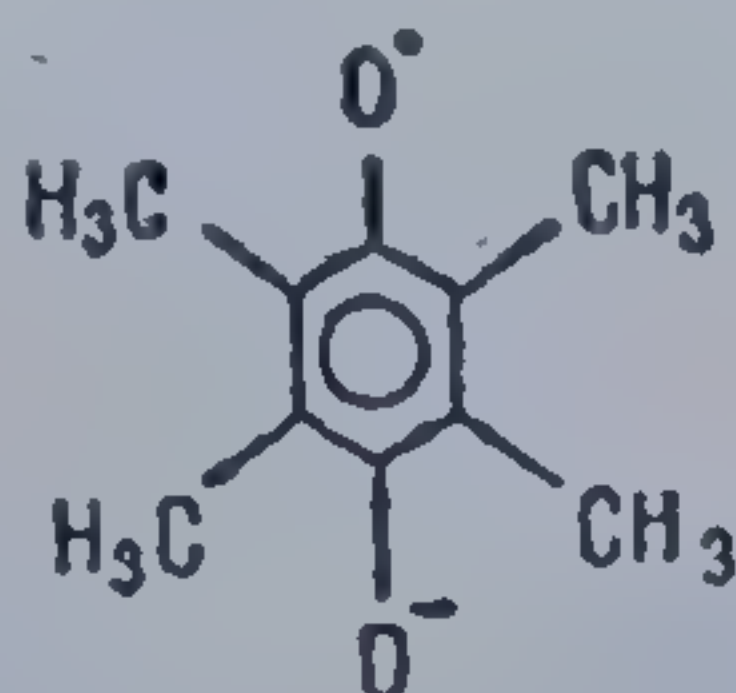


Termenul de radical a putut fi corect definit abia în 1916, după delimitarea mecanicii cuantice ca știință de sine stătătoare. L e w i s a formulat atunci concepția cu privire la natura bielectronică a legăturii chimice. *Actualmente radicalul liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încât în sistem apare un electron neîmperecheat.* Această definiție exclude din categoria radicalilor liberi o serie de compuși anorganici ca  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$  ce prezintă electroni neîmperecheați în starea normală de existență a legăturii chimice. Totuși acești compuși prezintă multe asemănări cu radicalii liberi și din acest motiv, adesea se tratează împreună.

În funcție de numărul electronilor neîmperecheați se poate vorbi de *mono-*, *bi-* sau *poliradicali*.

Majoritatea *particulelor radicalice* cunoscute sînt neutre din punct de vedere

electric. Astfel radicalul metil  $\text{H}:\ddot{\text{C}}\cdot$ , etil  $\text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}\cdot$ , trifenilmetil  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$  etc. nu posedă încărcare electrică. Se cunosc însă și *ion-radicali*, reprezentînd particule ca  $\cdot\text{SO}_3^-$ ,  $\cdot\text{S}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}^\cdot$ , încărcate electric.



#### 2.5.1.2. Obținerea radicalilor liberi

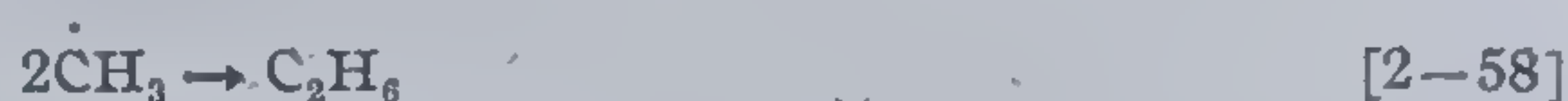
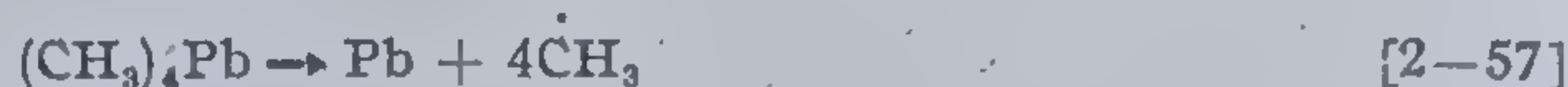
Odată cu stabilirea conținutului noțiunii de radical liber a fost posibilă elaborarea metodelor de sinteză a acestor particule active, care pot fi sistematizate astăzi în două categorii principale: desfacerea legăturii covalente sub acțiuni energetice și procesele de transfer [49].

Desfacerea legăturilor covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $X$ , etc.) sau prin procese de prelucrare mecanică.

Disocierea termică produce scindarea legăturii chimice celei mai slabe din punct de vedere energetic și din acest motiv pentru inițierea formării



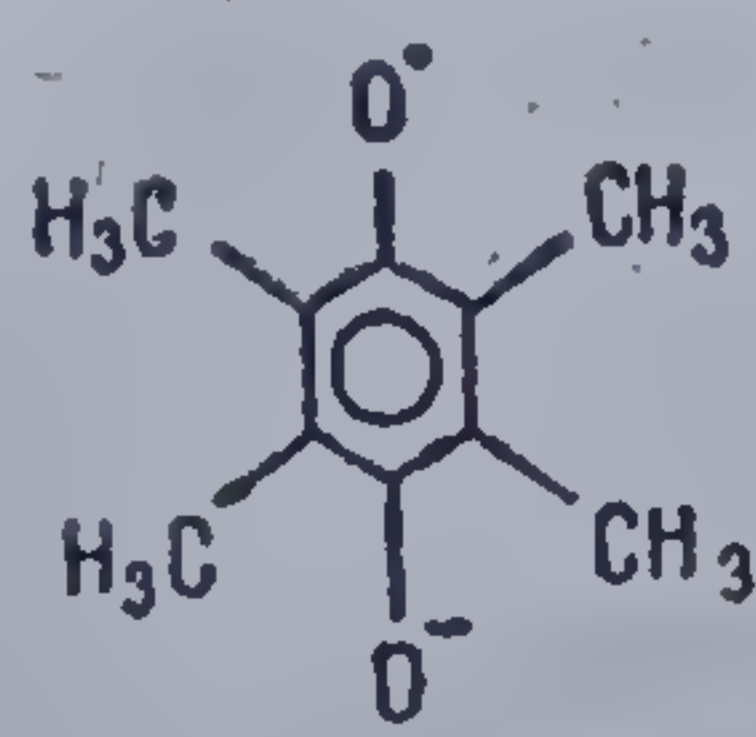
În 1925 T a y l o r a presupus existența radicalilor ca produse intermediare, identificate într-o serie de reacții decurgând în fază gazoasă, iar ulterior această presupunere a fost demonstrată prin reacția pirolizei tetrametilplumbului, însoțită de eliberarea radicalilor metil care ulterior se recombina la etan:



Termenul de radical a putut fi corect definit abia în 1916, după delimitarea mecanicii cuantice ca știință de sine stătătoare. L e w i s a formulat atunci concepția cu privire la natura bielectronică a legăturii chimice. *Actualmente radicalul liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încât în sistem apare un electron neîmperecheat.* Această definiție exclude din categoria radicalilor liberi o serie de compuși anorganici ca  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$  ce prezintă electroni neîmperecheați în starea normală de existență a legăturii chimice. Totuși acești compuși prezintă multe asemănări cu radicalii liberi și din acest motiv, adesea se tratează împreună.

În funcție de numărul electronilor neîmperecheați se poate vorbi de *mono-*, *bi-* sau *poliradicali*.

Majoritatea *particulelor radicalice* cunoscute sînt neutre din punct de vedere

electric. Astfel radicalul metil  $\text{H}:\ddot{\text{C}}\cdot$ , etil  $\text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}\cdot$ , trifenilmetil  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$  etc. nu posedă încărcare electrică. Se cunosc însă și *ion-radicali*, reprezentînd particule ca  $\cdot\text{SO}_3^-$ ,  $\cdot\text{S}_2\text{O}_3^-$ , , încărcate electric.

#### 2.5.1.2. Obținerea radicalilor liberi

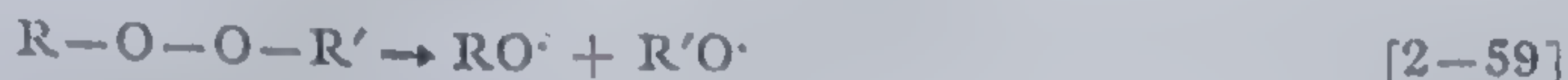
Odată cu stabilirea conținutului noțiunii de radical liber a fost posibilă elaborarea metodelor de sinteză a acestor particule active, care pot fi sistematizate astăzi în două categorii principale: desfacerea legăturii covalente sub acțiuni energetice și procesele de transfer [49].

Desfacerea legăturilor covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X, etc.) sau prin procese de prelucrare mecanică.

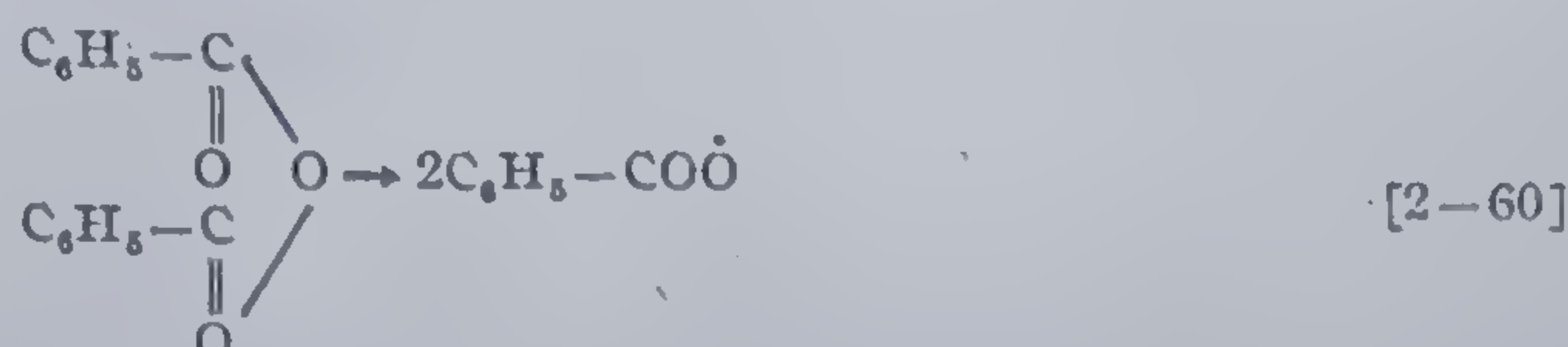
Disocierea termică produce scindarea legăturii chimice celei mai slabe din punct de vedere energetic și din acest motiv pentru inițierea formării



radicalilor liberi trebuie ca substanța utilizată să prezinte legături labile, de tip peroxidic, spre exemplu:



Astfel în descompunerea termică a peroxidului de benzoil, actul primar este formarea a doi radicali benzoiloxi:



Radicalii astfel formați, suferă ulterior procese secundare. Principalele clase de compuși care disociază în acest chip sînt peroxizii de dialchil și diacil, hidroperoxizii și peresterii.

Uneori descompunerea unui compus chimic în radicali liberi poate fi însoțită de eliminarea concomitentă a unei molecule mici, stabile. Combinațiile azo, se descompun după acest mecanism, eliminînd o moleculă de azot:



Activarea fotochimică a unei legături slabe poate ocaziona de asemenea apariția radicalilor liberi. De cele mai multe ori un compus capabil de disociere în radicali, pe cale termică, este susceptibil și fotodisocierilor, formînd specii active de același tip. În unele cazuri, însă, procesele termice și fotolitice imprimă căi specifice de disociere. Astfel fotodisocierea peroxidului de benzoil în domeniul ultraviolet apropiat prezintă în locul radicalilor benzoiloxi, radicali fenil —  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  [50].

Radicalii primari, obținuți prin descompunerea fotoindusă depind în genere, așa cum a arătat H. M. Frey în cazul terțiar-butilperoxidului, de lungimea de undă a luminii incidente [51]. Reacțiile de descompunere termică a moleculelor în radicali implică energii de activare de ordinul a 30 Kcal/mol de unde rezultă că se poate utiliza ca sursă de activare radicalică doar un domeniu limitat de temperaturi. Acesta poate fi însă extins, spre temperaturi mai coborîte în cazul folosirii sistemelor fotosensibile, luînd precauția ca lumina incidentă să nu afecteze restul sistemului.

Adesea speciile radicalice active, formate în actul primar al disocierii, suferă rapid un proces secundar, care generează un radical și o moleculă stabilă. Astfel radicalul benzoiloxi disociază prin eliminarea unei molecule de bioxid de carbon [52, 53]:



O importantă complicație în obținerea radicalilor liberi este aceea a descompunerii induse. Astfel un radical format prin scindarea unui hidroperoxid poate ataca și descompune o moleculă oarecare prezentă în mediul de reacție. Din acest motiv, aceste reacții sînt în mare măsură dependente de solventul

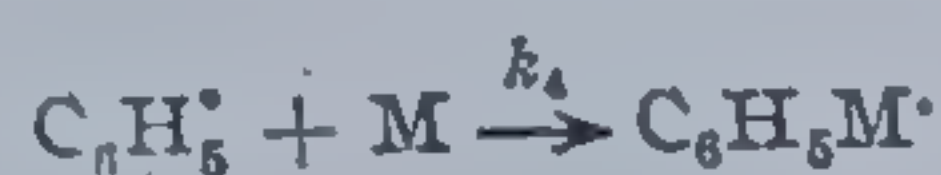


utilizat, viteza de formare a radicalului suferind astfel o abatere de la primul ordin. Apariția acestor efecte secundare poate fi combătută prin introducerea unui acceptor radicalic, care reacționează rapid cu forma primară a radicalului. Unii monomeri vinilici pot îndeplini ei înșiși acest rol [54]. Referindu-ne la același exemplu al radicalilor benzoiloxi și fenil, rezultați în urma descompunerii sale, reacțiile sînt:

— în prezența solventului:



— cu monomerul:



Pentru ca monomerul să joace el însuși rol de acceptor, trebuie îndeplinită condiția:

$$k_3, k_4 \gg k_1, k_2 \quad [2-65]$$

Reactivitățile radicalilor față de unii monomeri rezultă din tabela 47.

Tabela 47

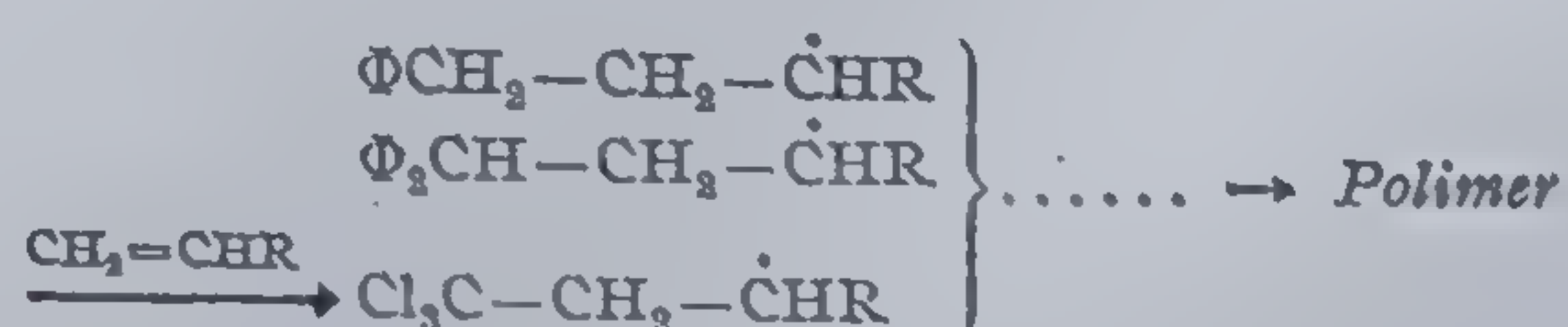
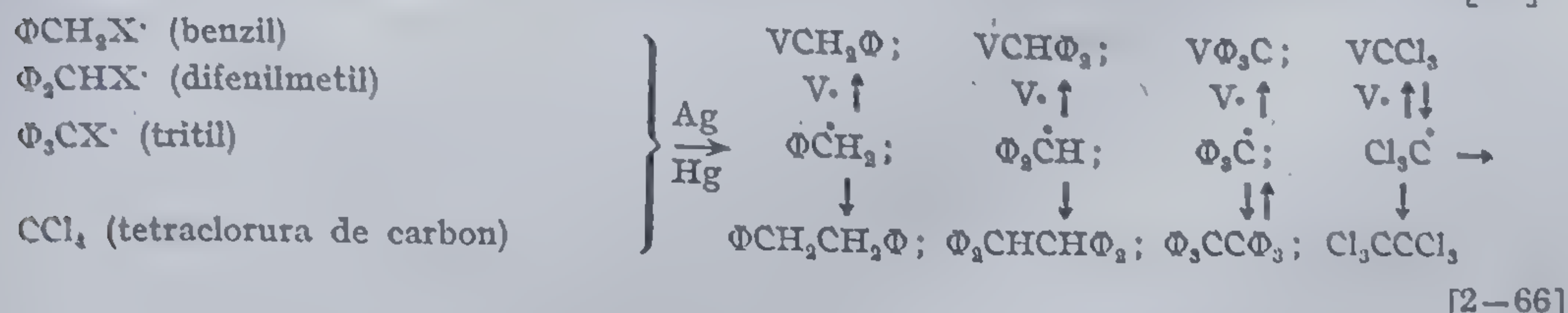
Reactivitățile radicalilor față de monomeri [54]

| Radicalul          | Temperatura<br>°C | Reactivitatea relativă a monomerului |                        |                    | Literatura |
|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------|------------|
|                    |                   | Stiren<br>(standard)                 | Metacrilat<br>de metil | Acetat<br>de vinil |            |
| Fenil              | 60                | 1,0                                  | 1,7                    | 0,08               | [54]       |
| Fenil              | 25                | 1,0                                  | 1,2                    | —                  | [61]       |
| Benzoiloxi         | 60                | 1,0                                  | 0,1                    | 0,4                | [62]       |
| Metil              | 65                | 1,0                                  | 0,8                    | 0,05               | [63]       |
| Polistiren         | 60                | 1,0                                  | 0,9                    | 0,02               | [64]       |
| Poli(acrilonitril) | 60                | 1,0                                  | 0,3                    | 0,01               | [64]       |

Alți radicali prezintă dimpotrivă, o stabilitate atît de avansată în mediul de reacție, încît mult timp nici n-au putut fi utilizați drept inițiatori de polimerizare. Este cazul radicalului *tritil*, preparat în anul 1900 de către M. G o m m b e r g [55], deși analogii săi — difenilmetilul și benzilul erau apți pentru polimerizarea radicalică. Ulterior s-au găsit condiții de activare și pentru acest radical, numeroși autori raportînd obținerea compușilor săi de adiție cu diverși monomeri [56—60]. Ca activatori s-au utilizat metale de natura argintului, mercurului, sau sistemul CCl—Ag. Schema pentru



activarea tritilului comparativ cu a radicalului benzil, difenilmetil sau tetraclorurii de carbon, în cazul monomerilor vinilici este următoarea [60]:



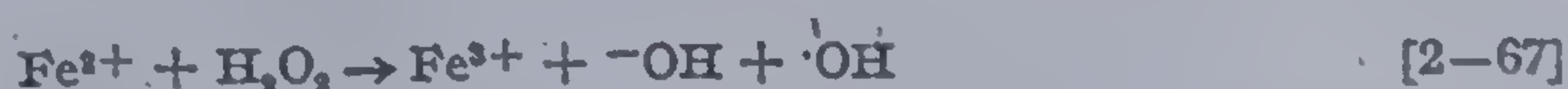
$\cdot\text{V}$  — verdarii  
 $\Phi$  — fenil

Unii compuși organici, ce se descompun greu termic sau fotolitic pot trece în radicali liberi prin bombardare în fază solidă cu radiații de înaltă energie ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X, etc.) sau prin ruperea mecanică a legăturilor. Radicalii astfel obținuți reprezintă surse utile pentru producerea unor polimeri reticulați și grefați. Iradierea cu energii înalte, favorizează de multe ori formarea simultantă a speciilor active cu caracter ionic.

Toate procesele distructive menționate, furnizează radicali liberi prin ruperea homolitică a legăturii covalente, cei doi electroni redistribuindu-se între cele două resturi obținute prin scindare.

Radicalii pot fi produși și prin procese de transfer electronic proprii interacțiunilor din sistemul *red-ox*.

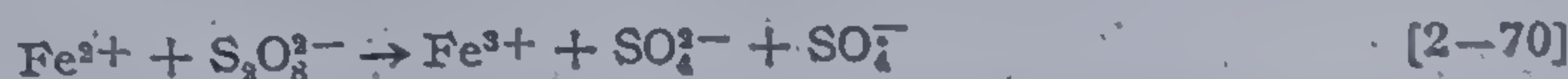
Reacțiile în astfel de sisteme implică transferul unui electron către sau de la un ion sau o moleculă, cu formarea ulterioară a radicalilor [65]. Astfel *ionii feroși* sînt oxidați la *ioni ferici* cu apa oxigenată, conducînd la radicali liberi [66]:



$\text{H}_2\text{O}_2$  reduce de asemenea ionul feric la ion feros, conform, reacțiilor:



Ionul persulfat oxidează ionul feros, generînd radical-ionul sulfat [67]:



Radicalii organici, apar în același mod prin reducerea unei molecule organice:



Energiile de activare pentru procesele red-ox se ridică în general la aproximativ 10 Kcal/mol. Din acest motiv, radicalii pot fi adesea obținuți din molecule organice de natura peroxizilor la temperaturi mult mai coborîte



decît cele la care se produce descompunerea termică cu viteză convenabilă. Atacul radicalic în sistemele *red-ox* prezintă un puternic caracter selectiv, asigurînd obținerea unor specii active primare cu structură bine definită.

Numeroase reacții radicalice, desfășurate în sisteme *red-ox* conduc la formarea radicalilor liberi utilizați ca particule active în inițierea polimerizării radicalice.

### 2.5.1.3. Proprietățile radicalilor liberi. Identificarea și caracterizarea lor

Ca orice compuși chimici, radicalilor liberi, le sînt caracteristice proprietăți individuale — puncte de topire determinate, spectre de absorbție proprii etc. Totuși, spre deosebire de substanțele obișnuite ei prezintă o serie de proprietăți specifice, legate nemijlocit de existența electronului neîmperecheat, ceea ce permite cu ușurință identificarea lor.

Radicalii liberi, ca particule conținînd un electron liber, neîmperecheat, se caracterizează printr-un moment magnetic constant, care conform teoriei mecanicii cuantice reprezintă  $\sqrt{3}$  magnetoni Bohr. Luînd în considerare susceptibilitatea magnetică molară, exprimată prin ecuația:

$$X_M = N(\alpha + \mu_m^2/KT) \quad [2-72]$$

în care:

$$X_M = \frac{I}{H} \cdot \frac{M}{\rho} \quad [2-73]$$

$X_m$  — susceptibilitatea magnetică molară;  $H$  — tensiunea cîmpului magnetic;  $I$  — intensitatea magnetizării, raportată la unitatea de volum;  $M$  — masa moleculară;  $\rho$  — densitatea;  $\mu_m$  — momentul magnetic constant al moleculei;  $N$  — numărul lui Avogadro;  $\alpha$  — momentul indus;  $K$  — constanta lui Boltzman;  $T$  — temperatura absolută.

În acest caz termenul  $\mu_m^2/3KT$  din ecuația [2-72] prezintă valoare pozitivă. Întrucît valoarea componentei diamagnetice  $N\alpha$ , nu depășește de obicei cîteva procente din valoarea  $N\mu_m^2/3KT$ ,  $X_M$  este pozitivă și substanța manifestă proprietăți paramagnetice.

Valoarea  $X$  (susceptibilitatea magnetică a unității de volum =  $I/H$ ) se determină de obicei prin cîntărirea probei introdusă într-un cîmp magnetic de tensiune cunoscută și în afara acestuia. Cînd un capăt al probei se află în cîmp magnetic de tensiune  $H$ , iar altul în cîmp nul, asupra probei acționează o forță calculată cu ajutorul ecuației:

$$F = \frac{1}{2} XH^2A = g\Delta W \quad [2-74]$$

în care:  $A$  — suprafața secțiunii transversale a probei;  $g$  — accelerația forței gravitației;  $\Delta W$  — modificarea aparentă a greutății probei prin aplicarea cîmpului magnetic. Efectuînd cîntărirea amintită, ecuația [2-74] permite evaluarea cu ușurință a valorii  $X$ .



Metoda descrisă permite determinarea concentrației în radicali liberi pînă la  $10^{-3} - 10^{-4}$  mol/l, rezultate mai riguroase obținându-se prin rezonanța electronică paramagnetică, cînd se măsoară concentrații în radicali de ordinul  $10^{-9}$  mol/l.

Cercetînd o probă ce conține radicali liberi, ai căror electroni neîmperecheați nu interacționează cu nuclee aromatice — eventual existente în compoziția radicalului însuși, se constată că spinii momentelor magnetice aparținînd electronilor neîmperecheați ocupă poziții diferite. În cîmp magnetic spinii și momentele magnetice se orientează fie în sensul cîmpului, fie în sens contrar. Deci în cîmp, electronii se împart în două grupe. Energia electronilor cu orientare antiparalelă va fi cu  $1/2 g \beta H$  mai mare, iar energia celor cu orientarea paralelă cu  $1/2 g \beta H$  mai mică, decît energia electronilor în cîmp magnetic nul ( $g$ -factor caracteristic pentru magnetismul de spin pur = 2,0023;  $\beta$  — magnetonul lui B o h r). Variația ( $\Delta E$ ) a nivelelor crește liniar cu creșterea tensiunii cîmpului (Fig. 52).

Radicalii aflați într-un cîmp magnetic constant  $H$ , supuși acțiunii unui cîmp perpendicular variabil, cu frecvența  $\nu$ , atunci cînd se respectă condiția;

$$h\nu = g\beta H \quad [2-75]$$

sufăr transferul electronilor de la nivel inferior la cel superior și invers. În primul caz se absoarbe energia corespunzătoare frecvenței  $\nu$ , în cel de al doilea se iradiază.

Din ecuația lui B o l t z m a n - M a x w e l l, scrisă sub forma:

$$n_1 = n_2 e^{-\Delta E/KT} \quad [2-76]$$

în care:  $n_1$  și  $n_2$  — sînt electronii pe nivelul superior și inferior, rezultă că nivelul inferior este ocupat în mai mare măsură decît cel superior și din acest motiv, trecerile de la cel inferior la cel superior sînt mai frecvente decît invers. Condițiile de rezonanță se ating fie prin modificarea tensiunii cîmpului ( $H$ ) fie prin modificarea frecvenței ( $\nu$ ). Spectrul exprimă grafic dependența in-

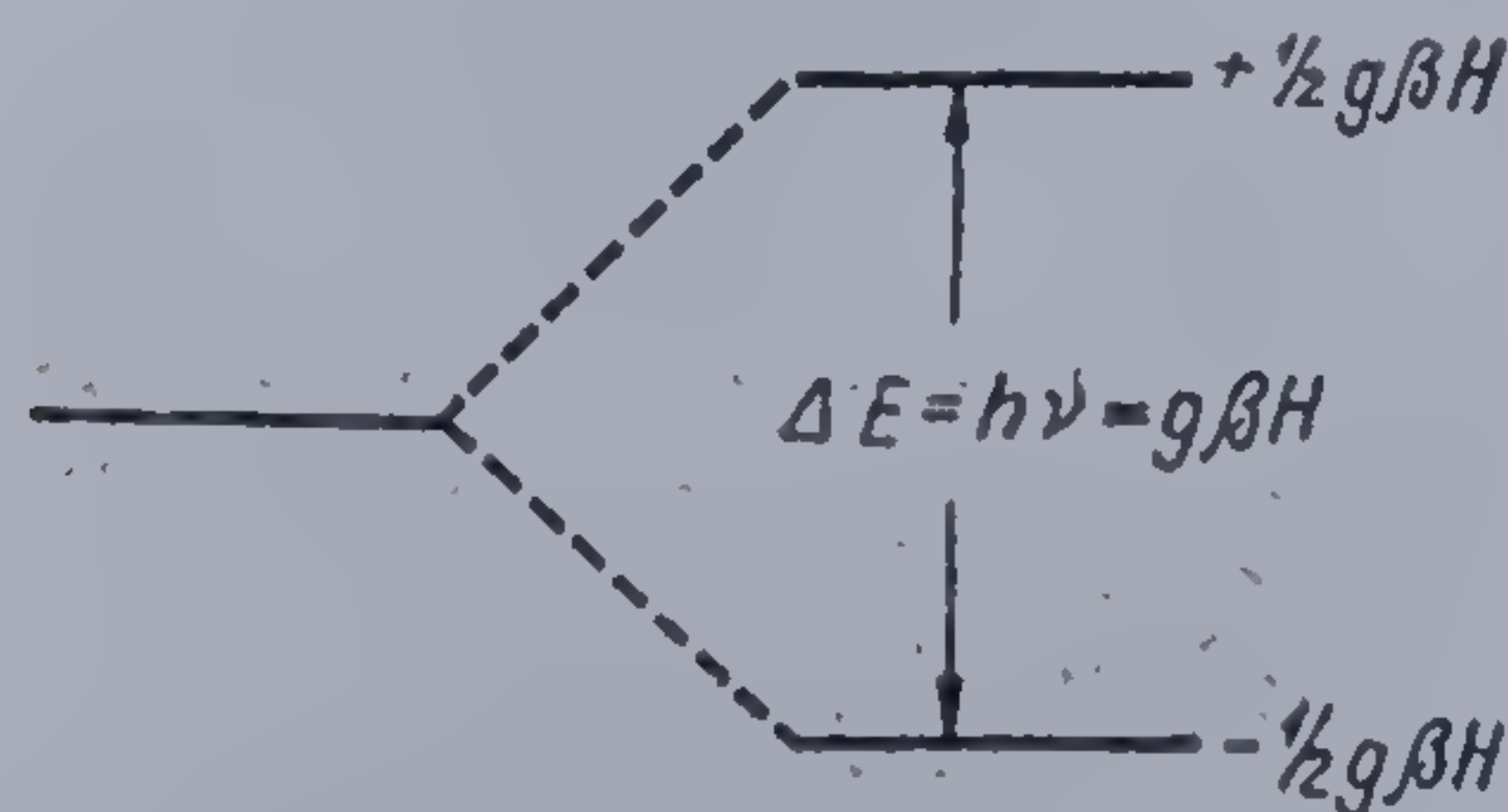


Fig. 52 Dispunerea nivelelor energetice ale electronului neîmperecheat atunci cînd nu există interacțiuni cu nucleele [70]

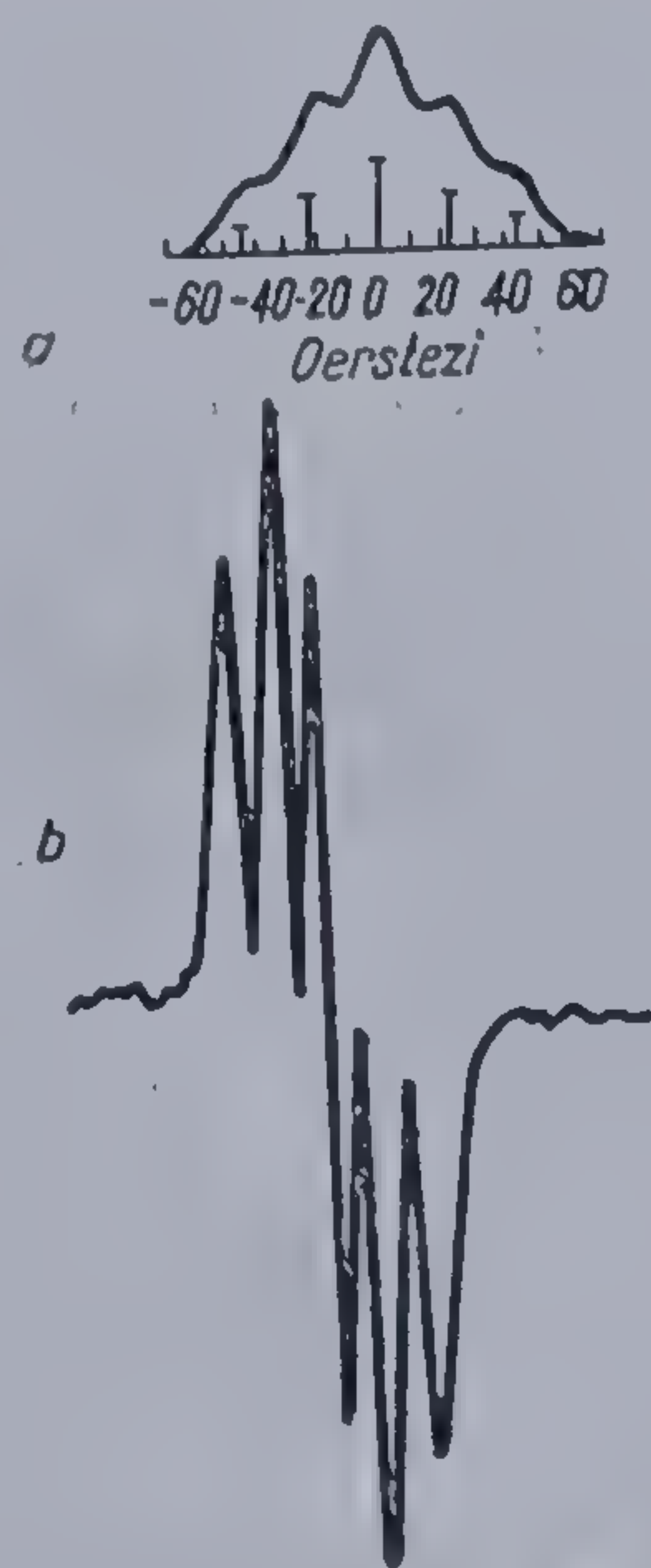


Fig. 53 Spectrele RES ale difenilpicrilhidrazilului (DPPH) în soluție benzenică: a) forma integrală; b) forma diferențială [70]



tensității absorbției  $I'$  (în ordonată) de  $H$  (în abscisă). În figura 53 este reprezentat spectrul de rezonanță electronică paramagnetică al difenilpicrilhidrazilului în benzen. Adesea spectrul se înscrie ca derivata întâia sau a doua a curbei de absorbție.

Din ecuațiile [2-75] și [2-76] se remarcă că pe măsura creșterii valorii  $H$ , crește  $\Delta E$  și diferența dintre  $n_1$  și  $n_2$  determinând creșterea absorbției. Deci pentru ridicarea sensibilității este necesară mărirea tensiunii câmpului și frecvenței de rezonanță.

De obicei parametrii spectrului RES se determină cu ușurință prin compararea semnalului obținut cu spectrul unei probe standard.

Una dintre caracteristicile spectrului RES este valoarea factorului  $g$ , care pentru majoritatea radicalilor liberi se apropie de valoarea factorului  $g$  al electronului liber. Aceasta mai ales pentru radicalii la care electronul neîmperecheat este localizat la atomii de H, C, N, O; valori diferite ale acestei mărimi se obțin atunci când electronul liber este fixat la S, Fe ș.a.

Factorul  $g$ , caracterizează delocalizarea electronilor și în genere nu permite identificarea radicalilor liberi.

Dacă în compoziția radicalului intră atomi sau nuclee posedând momente magnetice, este posibilă interacțiunea lor cu electronul neîmperecheat producând orientarea paralelă sau antiparalelă în raport cu câmpul. Dacă electronul liber interacționează cu un proton, având spinul nuclear  $I_1 = 1/2$ , sînt posibile două tipuri de orientare  $\pm 1/2$ . În genere pentru orice nuclee cu spinul  $I_1$  sînt posibile  $(2I_1 + 1)$  orientări. Momentul protonului, creează un câmp suplimentar a cărui tensiune se suprapune sau se scade din tensiunea câmpului exterior. Astfel electronul se va găsi într-un sistem a cărui tensiune este apropiată de cea a câmpului exterior. În condițiile aplicării unui câmp de înaltă frecvență trecerile vor avea loc respectînd următoarea ecuație:

$$H_1 = \frac{h\nu}{g\beta} + \Delta H; \quad H_2 = \frac{h\nu}{g\beta} - \Delta H \quad [2-77]$$

$\Delta H$  — câmpul magnetic determinat de momentul protonului în punctul dispunerii electronului neîmperecheat.

În locul unei singure linii, în absența „interacțiunii hiperfine” în spectrul RES se observă două linii, iar distanța dintre cele două nivele energetice este  $2\Delta H$ .

Cînd electronul liber interacționează cu doi protoni echivalenți, există trei posibilități:

| Orientarea momentelor magnetice ale protonilor | Cîmpul magnetic al protonilor | Intensitatea în unități relative |
|--|-------------------------------|----------------------------------|
| 1. ↑↑  | $2\Delta H$                   | 1                                |
| 2. ↑↓<br>↓↑                                    | 0                             | 2                                |
| 3. ↓↓  | $-2\Delta H$                  | 1                                |

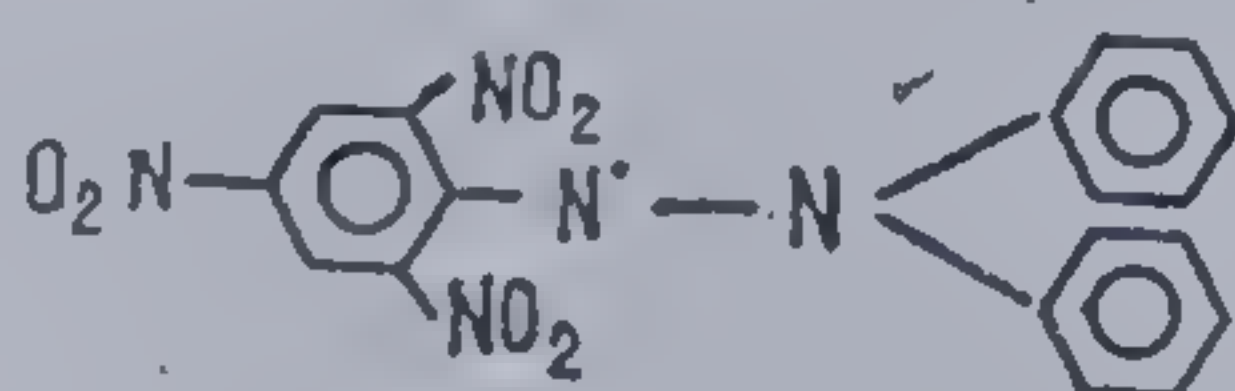
Prin interacțiunea electronului neîmperecheat cu trei electroni echivalenți, spectrul se descompune în patru componente cu intensitățile 1 : 3 : 3 : 1,



sau în cazul a patru protoni, în cinci componente cu intensitățile 1 : 4 : 6 : 1 (Fig. 54).

Radicalii liberi pot fi ușor identificați, datorită reactivității lor chimice ridicate, utilizând în acest scop substanțe simple, capabile să interacționeze cu ei (denumite acceptori radicalici) sau beneficiind de capacitatea monomerilor de a-și iniția polimerizarea atunci când există într-un mediu generator de radicali.

Dacă radicalul liber manifestă puternice efecte de conjugare, spre exemplu cel cu nuclee aromatice, el devine mult mai stabil, absorbind lumina în domeniul vizibil al spectrului ceea ce simplifică metoda determinării concentrației lor. Apariția radicalilor în acest caz se controlează ușor prin modificarea culorii specifice radicalului la trecerea într-o combinație stabilă (colorimetric). Metoda denumită uneori și a acceptorului, se utilizează doar atunci când substanța stabilă prezintă domeniu de absorbție diferit de cel al radicalului liber. Un exemplu este al difenilpicrilhidrazilului:



colorat în violet și care prin reacție cu numeroși alți radicali trece în combinații stabile incolore.

Indicații importante cu privire la natura radicalilor liberi se pot obține prin cercetări spectrometrice de masă, bazate pe ionizarea radicalilor liberi cu un fascicul de electroni și determinarea numerelor de masă ale ionilor formați. Datele obținute se utilizează la analiza compoziției particulelor și stabilirea structurii lor.

Din ce în ce mai utilizate pentru caracterizarea reactivității radicalice, sînt metodele cuanto-chimice bazate pe definirea a doi parametrii principali — indicii valenței libere și energia de localizare.

**2.5.1.3.1. Indicii valenței libere.** În molecule cu legături conjugate, fiecare atom de carbon formează trei legături chimice (stare  $sp^2$ ). Cu cît este mai mare „gradul de dublă legare”, cu atît „saturarea” atomului de carbon este crescută. Atunci cînd gradele de dublă legare ale legăturilor caracteristice atomului de carbon considerat, sînt nule, rezultă un radical, ce prezintă o valență liberă. Aceste considerații stau la baza metodei propuse de C. C o u l s o n pentru caracterizarea reactivității radicalice a atomilor în sisteme conjugate [67—69]. Dacă se urmărește exprimarea cantitativă a gradului de dublă legare, considerînd indicele legăturilor  $\sigma$  nul, suma tuturor indicilor caracteristici atomului dat  $\tau$  caracterizează „nesaturarea

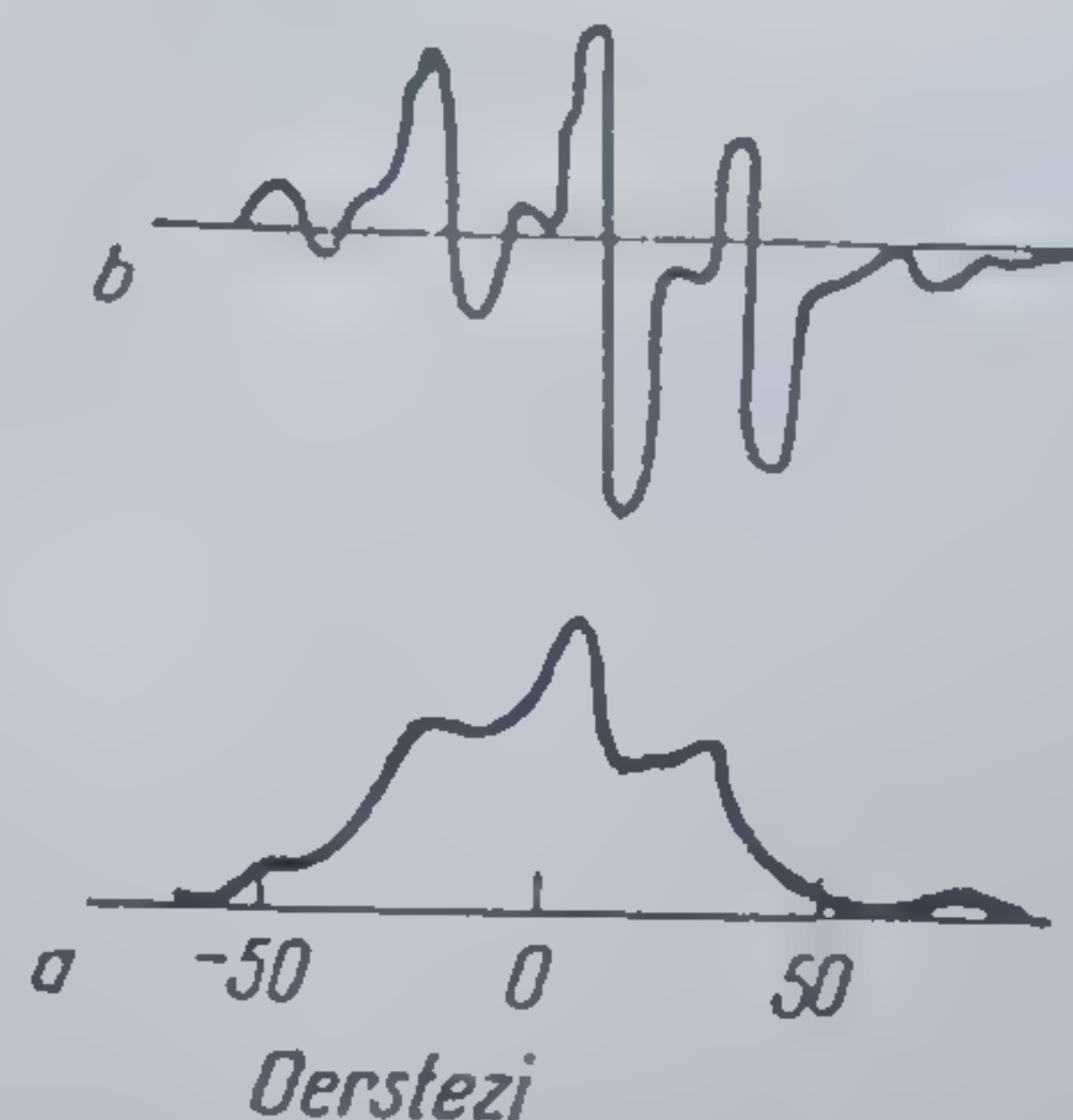


Fig. 54 Spectrele RES ale radicalilor de poli(metacrilat de metil): a) forma integrală; b) forma diferențială

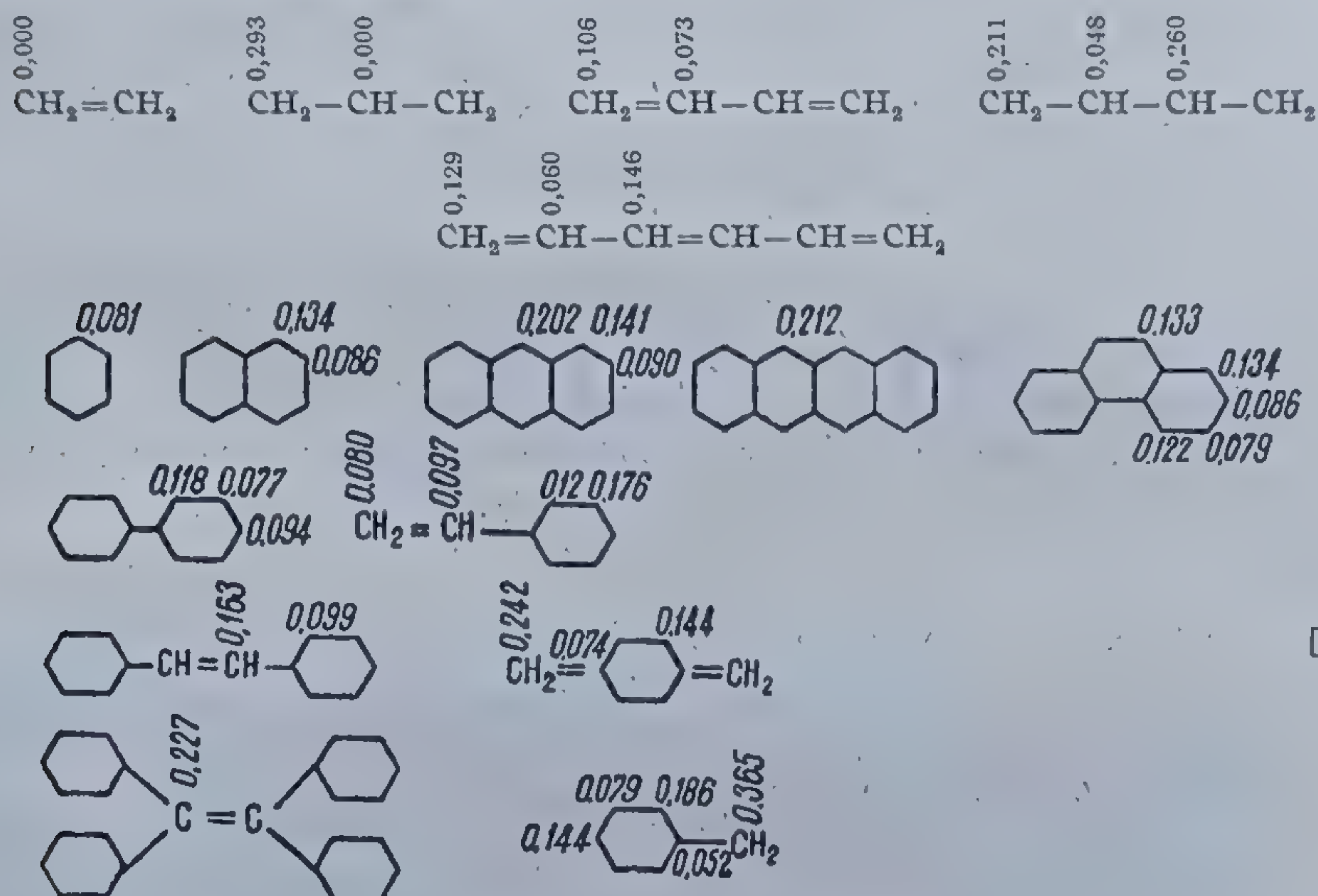
Spectrul corespunde interacțiunii electronului neîmperecheat cu 4 și 3 protoni [70]



sa chimică" Nr. Astfel nesaturarea atomilor terminali din molecula butadienei este 0,894, iar a celor intermediari:  $0,894 + 0,447 = 1,341$ . Din calcule teoretice rezultă că nesaturarea maximă posibilă  $N_{max}$  a atomului de carbon este 1,  $\sqrt{2}$  sau  $\sqrt{3}$  după cum acesta este legat cu unul doi sau trei alți atomi de carbon în starea trigonală. Diferența:

$$Fr = N_{max} - Nr \quad [2-78]$$

se denumește indicele valenței libere, care pentru o serie de compuși rezultă din schema [2-79] [70]:



[2-79]

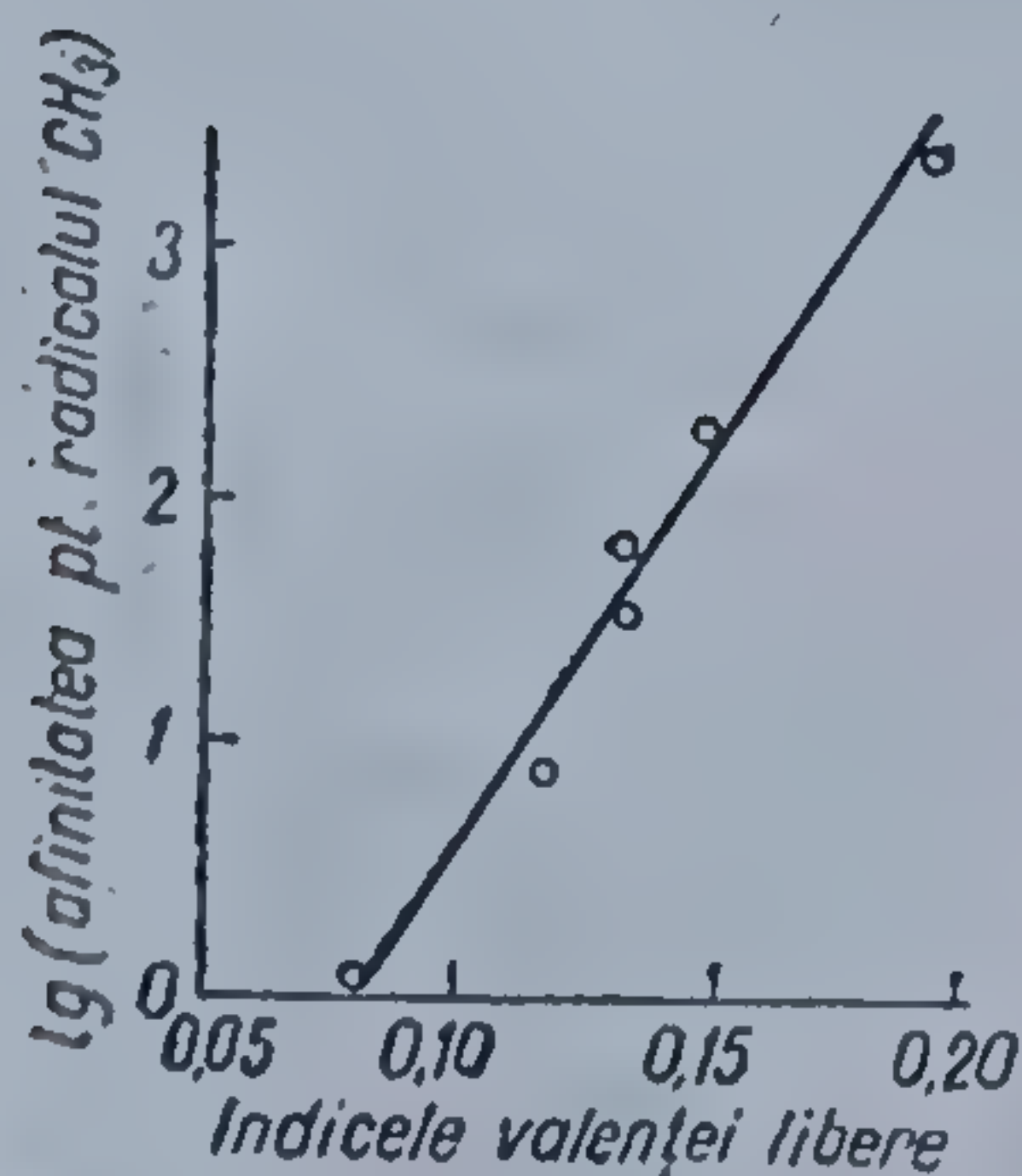


Fig. 55 Dependența logaritmului afinității hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, de indicele valenței libere [69]

C. C o u l s o n [69] a arătat că logaritmul afinității hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, după datele lui M. L e w y și M. S z w a r c [71] reprezintă o funcție a indicelui valenței libere (Fig. 55).

**2.5.1.3.2. Energia de localizare.** Se crede că reactivitatea radicalică a atomului de carbon în combinațiile aromatice este determinată de valoarea pierderilor energetice ale  $\pi$ -electronilor prin localizarea lor la un carbon dat [72]. Valoarea acestei pierderi energetice este dată de diferența dintre energiile electronilor  $\pi$  aparținând moleculei și radicalului format prin localizarea unui electron  $\pi$  la un atom de carbon. Astfel de localizare în molecula naftalinei pentru atomii  $\alpha$  și  $\beta$  reprezintă diferența dintre 10 elec-

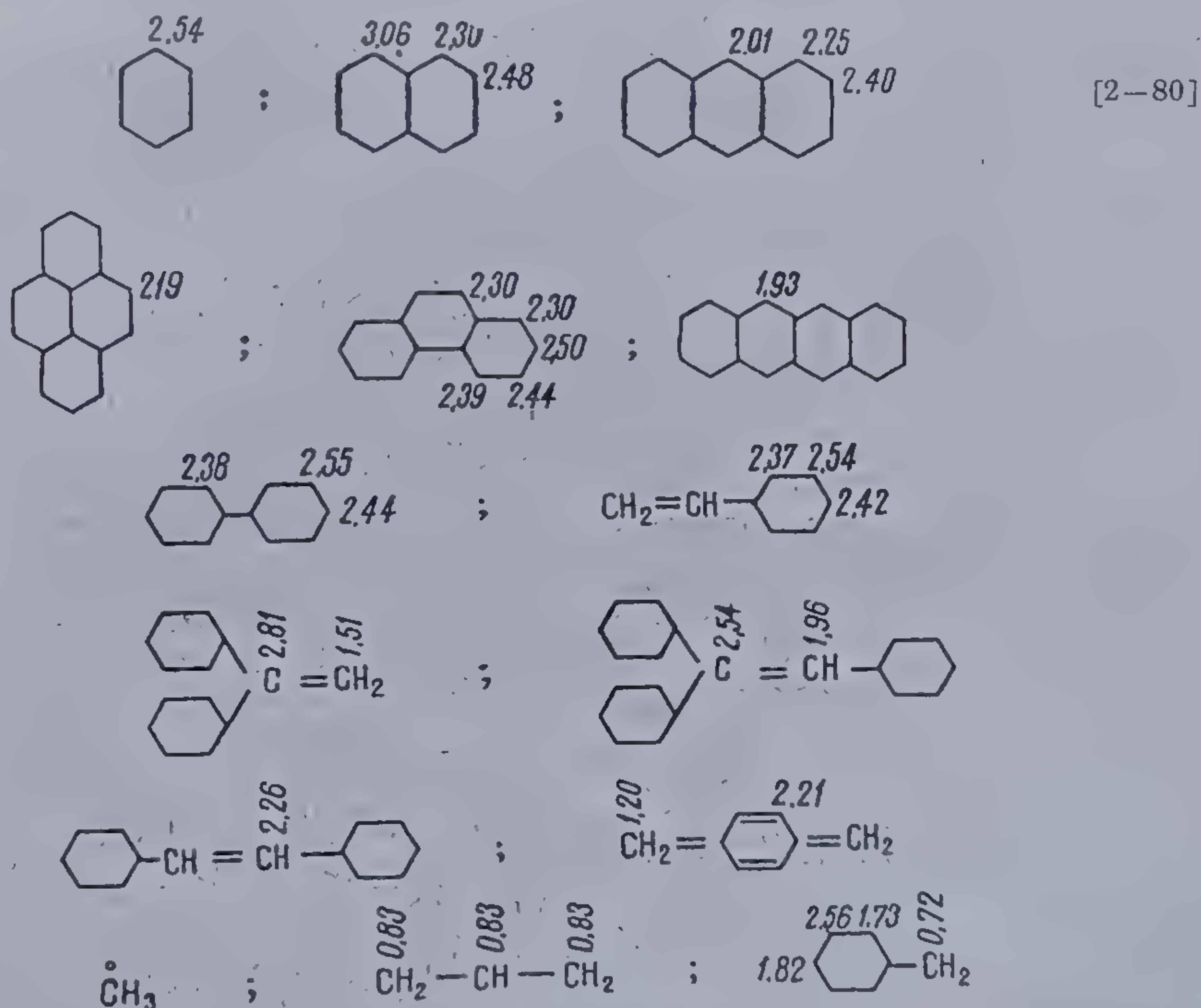
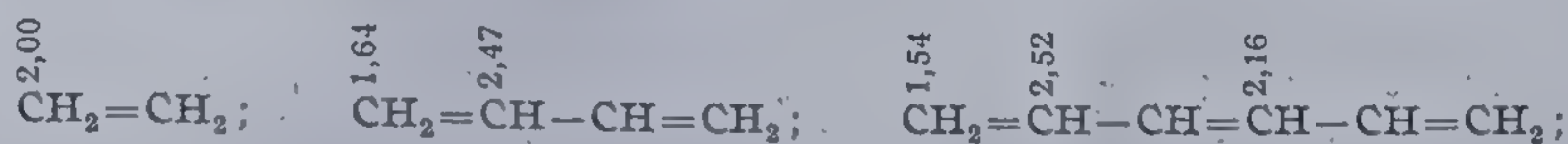


troni  $\pi$  aparținând moleculei de naftalină (13,68) și energia a 9 electroni  $\pi$  în radicalii corespunzători:



Partea încercuită reprezintă domeniul de delocalizare. Pentru exemplul dat, diferențele sînt respectiv 2,30 și 2,48 (în unități integrale de rezonanță  $\beta$ ). Cu cît este mai mică energia de localizare, cu atît este mai mare reactivitatea atomului de carbon dat. Astfel în molecula naftalinei atomul  $\alpha$  prezintă reactivitate crescută comparativ cu cel  $\beta$ .

În schema [2—80] se pot urmări energiile de localizare, exprimate în unități  $\beta$ , pentru cîteva molecule:



În figura 56 este reprezentată dependența logaritmului afinității hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metilic, iar în tabela 48 a combinațiilor vinilice față de același radical, de energia de localizare.



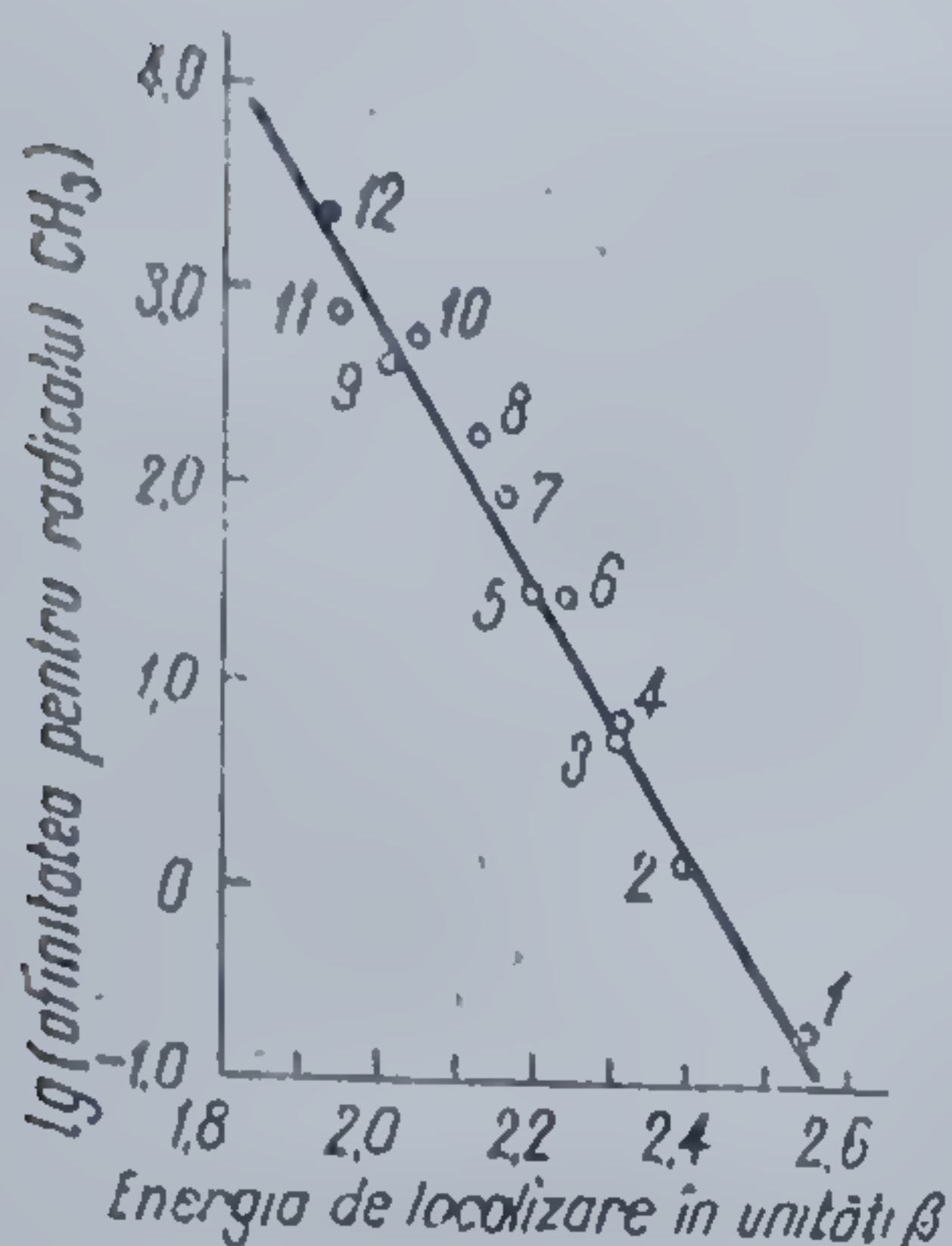


Fig. 56 Dependența logaritmului afinității hidrocarburilor aromatice de energia de localizare pentru radicalul metil [73]:

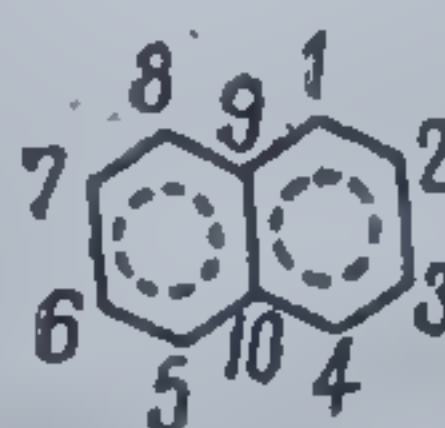
1 — benzen; 2 — difenil; 3 — fenantren; 4 — naftalen; 5 — piren; 6 — crizen; 7 — stilben; 8 — 1,2-5,6 dibenzantracen; 9 — antracen; 10 — benzantracen; 11 — 3,4 benzopiren; 12 — naftalen. Ordonata conține  $1 \text{ gk}_2/nk_1$  unde: n-nr. atomilor celor mai reactivi din moleculă.

M. Dewar [74] a arătat că energia de localizare se poate calcula aproximativ din ecuația:

$$Lr = 2 \sum Cor \quad [2-81]$$

în care:  $Cor$  — coeficienții ecuației de undă a orbitalului nelegat pentru radicalul format din molecula dată, prin localizarea pe atomul  $r$  a unuia din cei 2 electroni  $p$ . Schema conține toți coeficienții orbitalelor atomice vecine cu atomul  $r$ .

Importanța practică a acestei metode rezultă din faptul că coeficienții ecuației de undă se determină foarte simplu. Drept model prezentăm determinarea energiei de localizare a electronului la atomul  $\alpha$  al naftalinei:



Prin localizarea electronului la atomul 1 se formează un sistem conjugat, aparținând radicalului fenilalilic, ale cărui orbitale moleculare se calculează prin superpoziția orbitalelor atomice  $2p_z$ :

$$\psi = c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_6\varphi_6 + c_7\varphi_7 + c_8\varphi_8 + c_9\varphi_9 + c_{10}\varphi_{10} \quad [2-82]$$

Tabela 48

Afinitatea metilică a combinațiilor vinilice și energia de localizare [70]

|                     | Tetrafenil etilen | Stilben (trans) | Etilen | Trifenil etilen | Stiren | Butadien | $\alpha\alpha$ -difetil-etilen |
|---------------------|-------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|----------|--------------------------------|
| $\frac{k_2}{k_1}^*$ | 5                 | 55              | 17     | 46              | 820    | 1007     | 1590                           |
| $L_M$               | 2,42              | 2,16            | 2,000  | 1,96            | 1,704  | 1,644    | 1,514                          |

\* Constanta  $k_2$  este raportată la un singur centru activ.

Energia electronului  $W$  (în unități integrale  $\beta$ ) de pe orbitalul molecular este legată cu coeficienții ecuației [2-82] printr-un sistem de ecuații liniare:

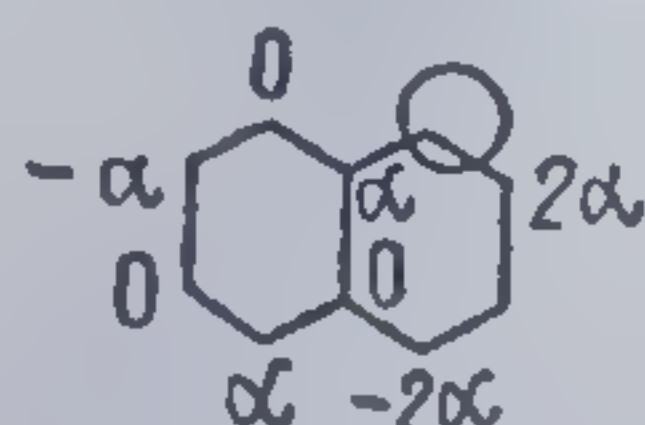
$$\begin{aligned} Wc_2 + c_3 &= 0; & Wc_3 + c_2 + c_4 &= 0; & Wc_4 + c_3 + c_{10} &= 0 \\ Wc_{10} + c_4 + c_5 &= 0; & Wc_5 + c_6 + c_{10} &= 0; & Wc_6 + c_5 + c_7 &= 0 \\ Wc_7 + c_6 + c_8 &= 0; & Wc_8 + c_7 + c_9 &= 0; & Wc_9 + c_8 + c_{10} &= 0 \end{aligned} \quad [2-83]$$

Ecuațiile [2-83], împreună cu condiția:

$$c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_{10}^2 = 1 \quad [2-84]$$



permit determinarea lui  $W$  și a coeficienților fiecărui orbital. Pentru orbitalul nelegat  $W = 0$  sistemul de ecuații [2-83] și [2-84] se rezolvă elementar. Pentru coeficienți se obțin următoarele valori:



$\alpha = 1/\sqrt{11}$  și după formula [2-81]:  $Lr = 2(\alpha + 2\alpha) = 1,81$ . Un calcul asemănător pentru  $\beta$  dă valoarea  $Lr = 2,12$ . Rezultă astfel că poziția  $\alpha$  este mai reactivă decât  $\beta$ .

#### 2.5.1.4. Reacțiile radicalilor liberi în mediu lichid

Reacțiile reciproce dintre atomi și radicali îndeplinesc un rol important pentru o serie de transformări chimice ce decurg prin radicali liberi cum sînt polimerizarea, oxidarea, halogenarea, reacții în care sînt răspunzători mai ales în faza întreruperii lanțurilor, atunci cînd din mediu lipsesc substanțele de inhibare. Din această cauză, de constantele vitezelor acestor reacții depinde concentrația radicalilor liberi și mai ales viteza procesului înlăntuit.

Discutăm în continuare principalele tipuri de reacții radicalice decurgînd în mediu lichid.

**2.5.1.4.1. Recombinarea atomilor în soluție.** În fază gazoasă recombinarea atomilor se produce prin ciocniri triple între doi atomi și o a treia particulă (moleculă, atom), care adesea dezactivează molecula excitată formată din atomi. În soluție cea de a treia particulă, reprezentînd molecula solvențului, este prezentă întotdeauna, iar viteza recombinației atomilor este limitată de difuzia sa. Constantele vitezei de recombinație a atomilor de hidrogen, brom și iod sînt extrem de apropiate și variază în limitele  $1-3 \cdot 10^{10}$  l/mol.s (Tabela 49/. Întrucît în fiecare act elementar al recombinației dispar doi atomi și rezultă o singură moleculă, în condiții staționare :

$$v_1 = 2k[x]^2 \quad [2-85]$$

în care:

$v_1$  — viteza de inițiere;  $k$  — constanta vitezei de recombinație;  $[x]$  — concentrația în radicali liberi.

Constanta vitezei de difuzie este legată de coeficientul de difuzie prin ecuația [2-86] [75]:

$$k_D = 4\pi\sigma DN/1000 \quad [2-86]$$

unde:  $\sigma$  — diametrul particulei ce difuzează (cm);  $N$  — numărul lui Avogadro;  $D$  — coeficientul de difuzie  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $k_D$  se exprimă în  $\text{l/mol.s}^{-1}$ .

Utilizînd ecuația lui Stokes-Einstein:

$$D = KT/3\pi\eta\sigma \quad [2-87]$$



Tabela 49

Constantele vitezelor de recombinare ale atomilor în soluție [77]  
( $0 = 4,57 \cdot T/1000$ )

| Atomul | Solventul                                  | t°C   | lg(2k)      | Metoda |
|--------|--|-------|-------------|--------|
| H      | H <sub>2</sub> O; pH = 3                   | 25    | 10,08       | IR     |
| H      | H <sub>2</sub> O; pH = 0,4–3               | 25    | 10,415      | IR     |
| H      | H <sub>2</sub> O; pH = 0,1–1,0             | 25    | 10,48       | IR     |
| H      | H <sub>2</sub> O; pH = 2                   | 25    | 10,30       | IR     |
| Br     | CCl <sub>4</sub>                           | 25    | 10,6        | FM*    |
| I      | CCl <sub>4</sub>                           | 15–35 | 14,40–5,6/0 | MS**   |
| I      | CCl <sub>4</sub>                           | 25    | 10,06       | FM     |
| I      | CCl <sub>4</sub>                           | 25–50 | 12,49–3,2/0 | FM     |
| I      | CCl <sub>4</sub>                           | 25    | 10,64       | FM     |
| I      | CCl <sub>4</sub>                           | 25    | 10,30       | FM     |
| I      | n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | 15–35 | 12,20–2,4/0 | MS     |
| I      | n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | 25    | 10,30       | MS     |
| I      | n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | 25    | 10,64       | MS     |
| I      | n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | 25    | 10,56       | MS     |
| I      | Cl <sub>2</sub> C=CCl–CCl=CCl <sub>2</sub> | 15–35 | 12,50–3,3/0 | MS     |

\* Metoda Flesch

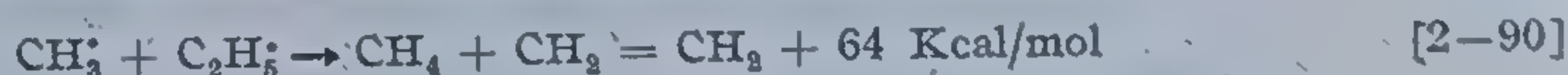
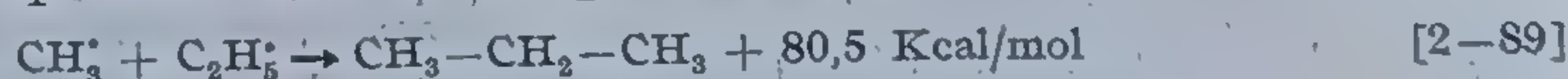
\*\* Metoda sectorului

$k_D$  se poate exprima în funcție de viscozitate:

$$k_D = 8RT/3000\eta \quad [2-88]$$

Conform acestei relații produsul  $k_D \sigma T^{-1}$ , pentru diferiți solvenți trebuie să fie constant. Astfel în cazul atomilor de iod, la temperatura de 25° și funcție de solvenți, el ia următoarele valori: în n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> —  $1,29 \cdot 10^5$ ; în CCl<sub>4</sub> —  $2,22 \cdot 10^5$ , iar în C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> —  $6,15 \cdot 10^5$ . Întrucât viscozitatea mediului depinde de dimensiunile și forțele de interacțiune între molecule și solvent, iar coeficientul de difuzie este determinat de interacțiunea particulă difuzată — moleculă de solvent, ecuația lui Stokes-Einstein conduce la valori aproximative pentru difuzia atomilor în medii lichide [76].

**2.5.1.4.2. Disproporționarea și recombinarea radicalilor.** Radicalii alchilici pot interacționa pe două căi — prin *recombinare*, generând legături de tip C—C sau prin *disproporționare*, ceea ce implică deplasarea unui atom de hidrogen de la un radical la altul și transformarea lor în două molecule stabile, una de tip olefinic, cealaltă parafinică:



S-a constatat, în cazul radicalilor alchilici că raportul dintre cele două tipuri de reacții, în fapt raportul constantelor de viteză  $k_d/k_r^*$  variază în limitele 0,1–1 (Tabela 50). Diferența dintre energiile de activare ale

\*  $k_d, k_r$  — constanta vitezei de disproporționare, respectiv recombinare







Tabela 51

Constantele globale ale vitezei de reacție între radicalii cu valența liberă la atomul de carbon [77]

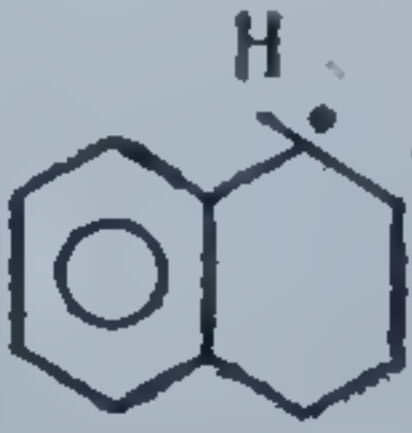




| Radicalul   | Solventul                           | t°C          | lg(2k)        | lg(2A) | E<br>Kcal/<br>mol | Metoda |
|---|-------------------------------------|--------------|---------------|--------|-------------------|--------|
| 1   | 2                                   | 3            |               | 5      | 6                 | 7      |
| $\dot{C}_2H_5$  | $C_2H_6$                            | -140<br>-170 | 0,51<br>(30°) | 10,11  | 0,83              | IR     |
| $CH_3(CH_2)_3CH_2\dot{C}$   | n- $C_5H_{12}$                      | 25           | 9,30          | —      | —                 | MS     |
| $C_6H_5CH_2\dot{C}$   | $C_2H_5OH +$<br>$(CH_2OH)_2 - CHOH$ | 25           | 7,60          | —      | —                 | IR     |
| $C_6H_5CH_2\dot{C}$   | parafină                            | 23           | 7,90          | —      | —                 | FM     |
| $C_6H_5CH_2\dot{C}$   | $C_6H_5CH_3$                        | 25           | 9,91          | —      | —                 | MS     |
| $\dot{CCl}_3$   | $CHCl_3$                            | 24           | 7,845         | —      | —                 | MS     |
| $\dot{CCl}_3$   | $CH_2=CHOCOCH_3$                    | 25           | 8,025         | —      | —                 | CNS*   |
| $\dot{CCl}_3$   | $CH_2=CHOCOCH_3$                    | 25           | 7,725         | —      | —                 | MS     |
| $\dot{CCl}_3$   | $CHCl_3$                            | 25           | 8,21          | —      | —                 | MS     |
| $\dot{CCl}_3$   | $CH_2=CHOCOCH_3$                    | 25           | 8,00          | —      | —                 | MS     |
| $\dot{CCl}_3$   |                                     | 25           | 8,00          | —      | —                 | CNS    |
|  | RH                                  |              | 6,85          | —      | —                 | MS     |
| $\dot{C}_6H_5CHCH_3$  | RH                                  | 60           | 8,30          | —      | —                 | CNS    |
| $CH_3(CH_2)_4CH=CH-\dot{C}H$  | RH                                  | 25           | 7,18          | —      | —                 | CNS    |
| $C_2H_5OCO(CH_2)_7CH=CH-\dot{C}H$   |                                     |              |               |        |                   |        |
| $CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3C(CH_3)=$<br>$=CH-\dot{C}H-CH_2$                               | RH                                  | 25           | 8,415         | —      | —                 | CNS    |
| $CH_2=(CH_3)C(CH_2)_3CH_3C=\dot{C}H$  |                                     |              |               |        |                   |        |
| $(CH_3)_3\dot{C}$   | ciclo $C_6H_{12}$                   | 25           | 9,30          | —      | —                 | MS     |
| $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$   | RH                                  | 60           | 6,70          | —      | —                 | CNS    |
| $(CH_3)_2\dot{CCN}$   | $C_6H_5Cl$                          | 60           | 8,30          | —      | —                 | CNS    |
| $(CH_3)_2\dot{CCN}$   | $C_6H_6$                            | 25           | 9,64          | —      | —                 | RES    |
|  | $C_6H_6$                            | 25           | 9,64          | —      | —                 | RES    |
| $CH_3-\dot{C}HOH$   | $H_2O$                              | 23           | 9,04          | —      | —                 | IR     |
| $CH_3-\dot{C}HOH$   | $H_2O$                              | 23           | 9,15          | —      | —                 | IR     |
| $CH_3-\dot{C}HOH$   | $H_2O$                              | 23           | 9,30          | —      | —                 | IR     |
|  | RH                                  | 25           | 8,53          | —      | —                 | IR     |
|  | $RH + CH_2=C(CH_3)_2$               | 25           | 8,32          | —      | —                 | IR     |



Tabela 51 (continuare)

| 1   | 2   | 3      | 4             | 5      | 6   | 7   |
|---|---|--------|---------------|--------|-----|-----|
| $(C_2H_5)_2\dot{C}OH$                       | $(CH_3)_2CHOH$  | 25     | 7,77          | —      | —   | FM  |
| $-CH_2-\dot{C}H_2-$                         | $C_6H_6$  | 83     | 9,02          | —      | —   | MS] |
| $-CH_2-\dot{C}H_2$                          | $C_2H_2$  | -20    | 8,66          | —      | —   | MS  |
| $C_6H_5\dot{C}HCH_2-$                       | $CH_2=CHC_6H_5$   | 0-25   | 6,45          | 8,505  | 2,8 | CNS |
| $C_6H_5\dot{C}HCH_2-$                       | $CH_2=CHC_6H_5$   | 28     | 6,78          | —      | —   | CNS |
| $C_6H_5\dot{C}HCH_2-$                       | $CH_2=CHC_6H_5$   | 15-25  | 6,48<br>(25°) | 8,505  | 2,8 | CNS |
| $C_5H_5\dot{C}HCH_2-$                       | $CH_2=CHC_6H_5$   | 0-60   | 7,86<br>(60°) | 9,27   | 2,4 | MS  |
| $p-CH_3OC_6H_4\dot{C}H_2-$                  | $CH_2=CHC_6H_4OCH_3$  | 0      | 6,25          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$                      | $CH_3COOC_2H_5$   | 25-60  | 6,55          | —      | —   | MS  |
| $-CH\dot{C}HCOOCH_3$                        | $CH_3COOC_2H_5$   | 30-60  | 6,63<br>(30°) | 10,45  | 5,3 | MS  |
| $-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$                      | $CH_3COOC_2H_5$   | 28     | 8,00          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$                    | $CH_2=CHCOOC_4H_9$  | 25     | 6,92          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$                    | $CH_2=CHCOOC_4H_9$  | 25     | 8,52          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$                    | $CH_2=CHCOOC_4H_9$  | 25     | 4,255         | —      | —   | MS  |
| $-CH_2\dot{C}-COOCH_3$<br> <br>$CH_3$       | $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$   | 30-60  | 7,39<br>(30°) | 9,41   | 2,8 | MS  |
| $-CH_2\dot{C}COOCH_3$<br> <br>$CH_3$        | $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$   | 24-50  | 7,82<br>(24°) | 8,555  | 1,0 | MS  |
| $-CH_2\dot{C}COOCH_3$<br> <br>$CH_3$        | $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$   | 28     | 7,41          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}-COOC_3H_7$<br> <br>$CH_3$     | $CH_2=C(CH_3)COOC_3H_7$   | 30     | 7,65          | —      | —   | MS  |
| $-CH_2\dot{C}-COOC_4H_9$<br> <br>$CH_3$     | $CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$   | 28     | 8,255         | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}CH_2CH(CH_3)_2$<br> <br>$CH_3$ | $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}CO_2C(CH_3)_2$                                  | 20-90] | 7,15<br>(30°) | 7,95   | 1,1 | MS  |
| $-CH_2\dot{C}-CH(CH_3)_2$<br> <br>$CH_3$    | $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}CH_2CH(CH_3)_2$                                 | 30     | 7,08          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCl$                           |  | 25-55  | 9,07<br>(30°) | 12,115 | 4,2 | MS  |
| $-CH_2\dot{C}H-CN$                          | $HCON(CH_3)_2$  | 13-40  | 6,26          | —      | —   | CNS |
| $-CH_2\dot{C}HCN$                           | $HCON(CH_3)_2$  | 0-60   | 7,90<br>(60°) | —      | —   | MS  |

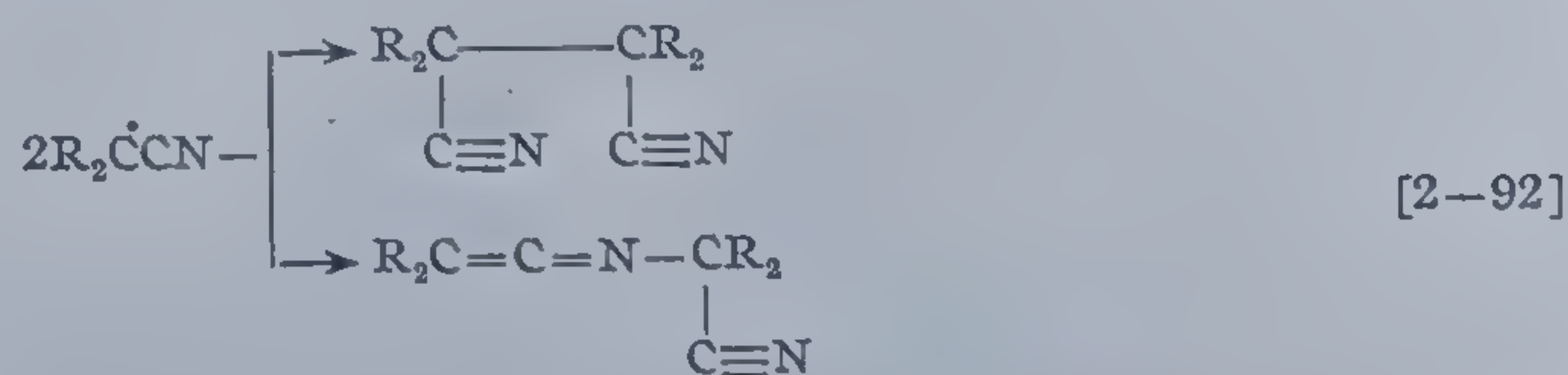


Tabelul 51 (continuare)

| 1  | 2   | 3     | 4             | 5     | 6   | 7   |
|--|---|-------|---------------|-------|-----|-----|
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$   | $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$                                      | 60    | 8,89          | —     | —   | MS  |
| $-\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCN}$  | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$   | 25    | 7,09          | —     | —   | CNS |
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCONH}_2$                                     | $\text{H}_2\text{O}$  | 25    | 7,16          | —     | —   | MS  |
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCONH}_2$                                     | $\text{H}_2\text{O}$  | 10—40 | 7,21<br>(30°) | 10,11 | 4,0 | MS  |
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$                      | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$              | 25    | 6,48          | —     | —   | CNS |
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$              | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$              | 25    | 7,52          | —     | —   | MS  |
| $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ | 25    | 6,95          | —     | —   | CNS |

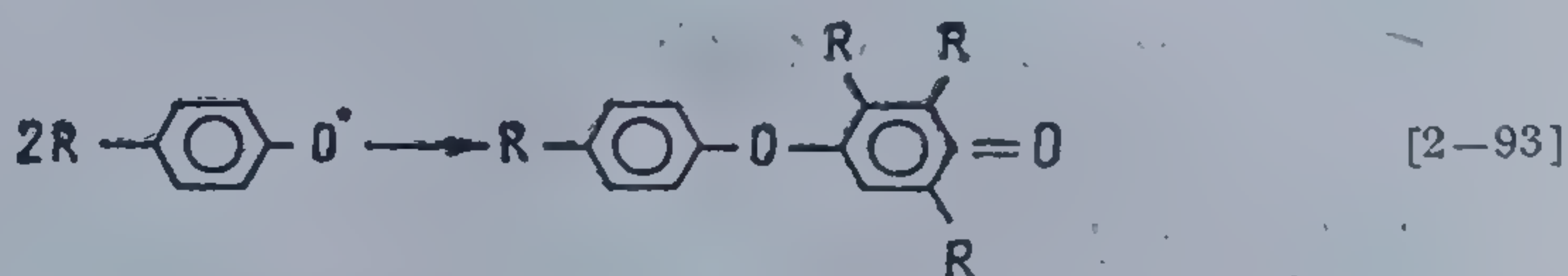
\* CNS — Cinetica nestaționară a reacțiilor în lanțuite.

calilor [79—84]. Radicalii cu azot, de tipul  $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{CN}$  adăunează reciproc cu formarea legăturilor C—C, sau C—N [85]:

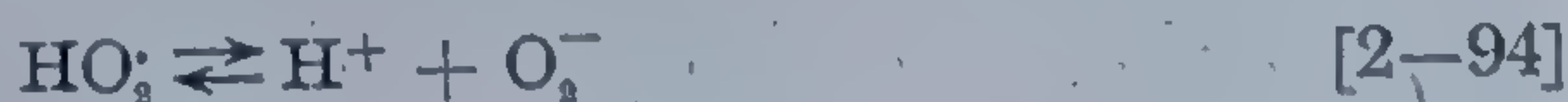


În cazul *radicalilor tetraalchilici, cumilici, triclorometilici*, reacțiile reciproce decurg în condițiile unor constante ale vitezelor de reacție sensibil mai mici comparativ cu ale vitezelor de difuzie.

*Radicalii hidroxicilici* ( $\text{HO}\cdot$ ) se recombina cu viteze comparabile cu ale difuziei (Tabela 52), iar cei fenoxilici substituiți în pozițiile 2, 4, 6 dimpotrivă reacționează mult mai lent, reacția fiind în principal de tip „cap-coadă”:




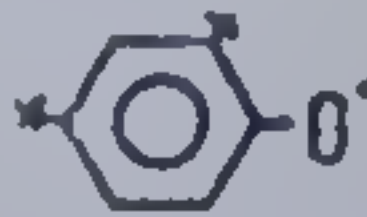

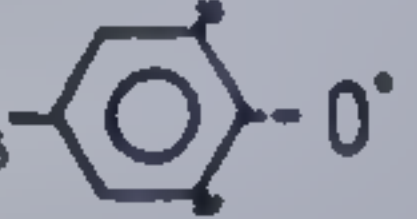
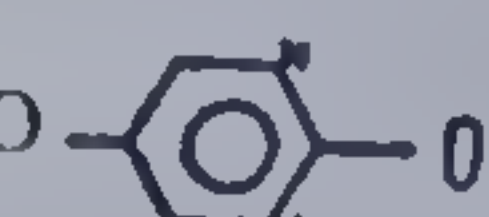
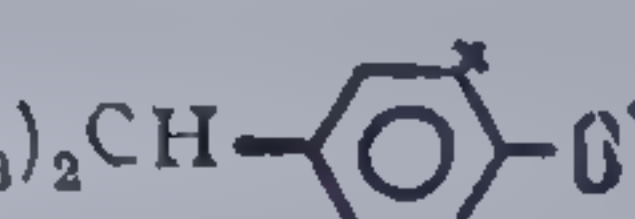
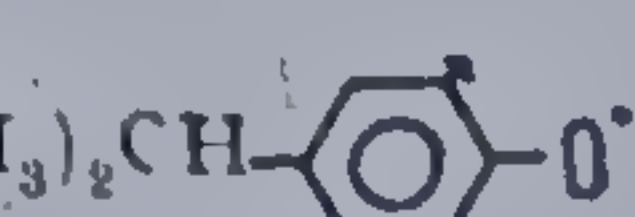
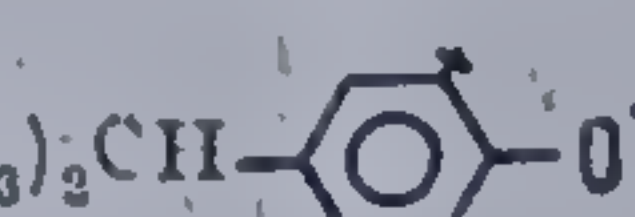
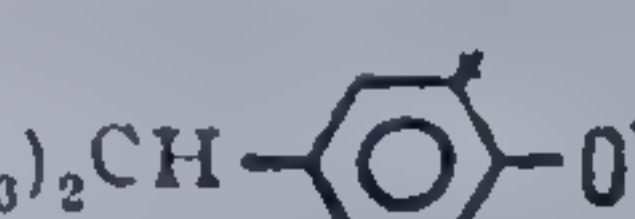


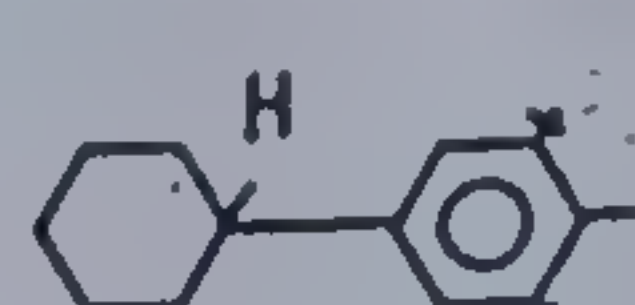

*Radicalul hidroperoxidic*  $\text{HOO}\cdot$ , prezintă proprietăți amfotere și în soluții apoase, în funcție de  $\text{pH}$ , se găsește în mai multe forme:  $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  și  $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot+}$ . La  $\text{pH} \geq 5$  echilibrul:





Recombinarea radicalilor HO $\cdot$  și RO $\cdot$  [77]

Tabela 52

| Radicalul   | Solventul   | t°C   | lg(2k)        | lg(2A) | E <sub>a</sub><br>Kcal/mol | Metoda   |
|---|---|-------|---------------|--------|----------------------------|----------|
| HO $\cdot$  | H <sub>2</sub> O; pH = 7                            | 25    | 9,9           | —      | —                          | MRC*     |
| HO $\cdot$  | H <sub>2</sub> O; pH = 0,4–3                        | 25    | 10,08         | —      | —                          | IR       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO $\cdot$  | CCl <sub>4</sub>                                    | 10–55 | 8,32          | 8,32   | 0                          | MS       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O $\cdot$   | H <sub>2</sub> O                                    | 20    | 9,03          | —      | —                          | FM       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | 25    | 0,92          | —      | —                          | Cinetică |
| p-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O $\cdot$   | H <sub>2</sub> O; pH = 7                            | 25    | 9,34          | —      | —                          | IR       |
|    | parafină  | 20    | 7,60          | —      | —                          | FM       |
| H <sub>3</sub> C-                                    | CCl <sub>4</sub>                                    | 20    | 8,48          | —      | —                          | FM       |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -                      | CCl <sub>4</sub>                                    | 20    | 7,42          | —      | —                          | FM       |
| CH <sub>3</sub> O-                                   | CHCl <sub>3</sub>                                   | –30   | 5,70          | —      | —                          | RMN      |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 10–50 | 0,41<br>(10°) | 5,24   | 6,23                       | Cinetică |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | 10–50 | 0,75<br>(10°) | 4,91   | 5,50                       | Idem     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH | 10–50 | 0,55<br>(10°) | 6,13   | 7,20                       | Idem     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN                    | 10–50 | 0,70<br>(10°) | 7,02   | 8,16                       | Idem     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl                    | 10–50 | 0,50<br>(10°) | 5,88   | 6,94                       | Idem     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CH-  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 10–50 | 1,78<br>(10°) | 5,22   | 7,04                       | Idem     |
|    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                       | 10–50 | 0,10<br>(10°) | 6,23   | 7,93                       | Idem     |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH-    | ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | 25    | 0,62          | —      | —                          | Idem     |

\* MRC — metoda reacțiilor concurente



Tabela 52 (continuare)

| Radicalul   | Solventul   | t°C | lg(2k) | lg(2A) | E <sub>a</sub> Kcal/mol | Metoda |
|---|---|-----|--------|--------|-------------------------|--------|
| $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^\bullet \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \end{array}$ | ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                | 25  | 0,145  | —      | —                       | Idem   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^\bullet \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$                      | parafină  | 25  | 9,00   | —      | —                       | FM     |
|   | H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 25  | 9,20   | —      | —                       | FM     |

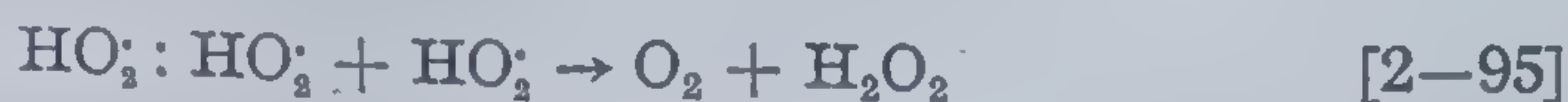
Tabela 53

## Reacțiile de recombinare ale radicalilor peroxidici

| Tipul de radical   | Reacția  | Literatura                                   |
|--------------------|--|--|
| Peroxidic terțiar  | $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow (\text{ROOOOR}) \rightarrow 2\bar{\text{RO}}^\bullet + \text{O}_2$ $2\bar{\text{RO}}^\bullet \rightarrow \text{ROOR}$ $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow \begin{cases} \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2 \\ \rightarrow 2\bar{\text{RO}}^\bullet + \text{O}_2 \end{cases}$ $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + 2\bar{\text{RO}}^\bullet \rightarrow \begin{cases} \rightarrow \text{ROOR} \\ \rightarrow 2\bar{\text{RO}}^\bullet \end{cases}$  | [88]<br>[77]<br>[88]                         |
| Peroxidic secundar | $2\text{R}_2\text{CHOO}^\bullet \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{R}_2\text{CHOH} + \text{O}_2$ $2\text{R}_2\text{CHOO}^\bullet \rightarrow (\text{R}_2\text{CHOOOOCHR}_2) \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{R}_2\text{CHOH} + \text{O}_2$ $2\text{R}_2\text{CHOO}^\bullet \rightarrow (\text{R}_2\text{CHOOOOCHR}_2) \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{R}_2\text{CHOH} + \text{O}_2$ $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow (\text{ROOOOR}) \rightarrow 2\bar{\text{RO}}^\bullet + 3\text{O}_2$ $\text{RO}_2^\bullet \rightarrow \text{ruperea legăturii C-C}$ $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow \text{ruperea legăturii C-C}$ $2 \text{Cyclohexyl-OO}^\bullet \rightarrow \text{Cyclohexyl} + \text{Cyclohexyl-OOH} + \text{O}_2 + 28 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ | [90]<br>[91]<br>[91]<br>[92]<br>[93]<br>[93] |

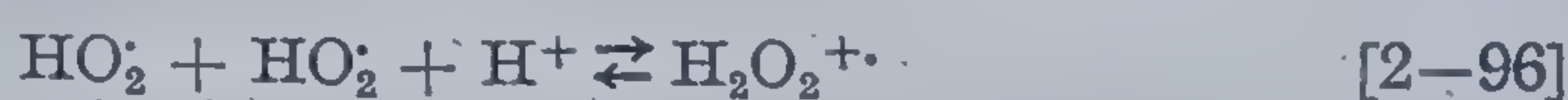


este deplasat spre dreapta [86], iar la  $pH \leq 2$  spre stînga, cînd se desfășoară reacția de disproporționare:



Este interesant de relevat că reacția de transfer electronic dintre 2 ion-radicali  $O_2^-$  se desfășoară mai rapid, decît reacția adiabatică, bazată pe transferul atomului de hidrogen între doi radicali  $HO_2$  cu caracter neutru.

În medii puternic acide, la  $pH < 1$  se produce protonizarea:

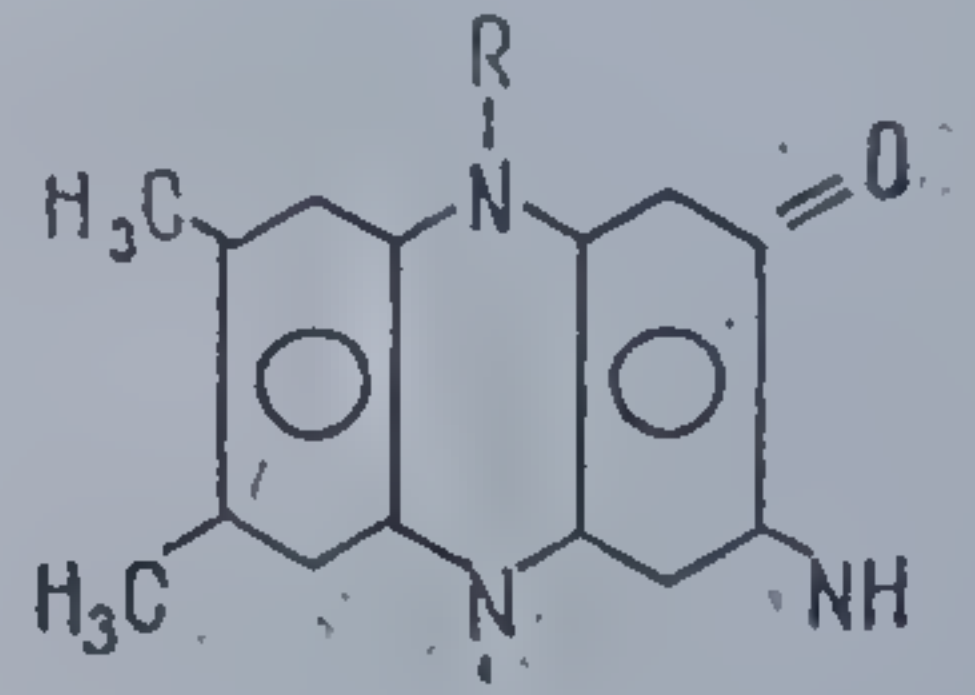
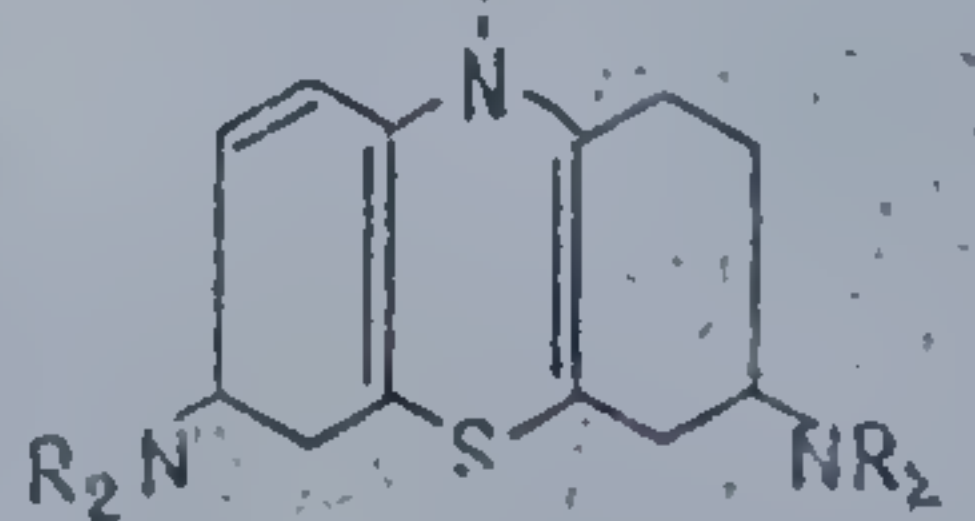
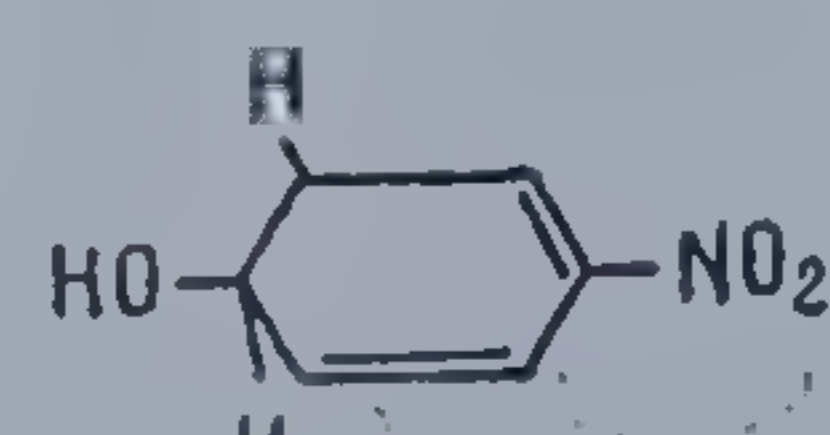


cînd constanta vitezei de reacție a radicalilor  $HO_2$  depinde de puterea ionică a soluției, fapt caracteristic pentru interacțiunea ion-ion.

Comportarea radicalilor peroxidici terțiari și secundari, rezultă din tabela 53, iar a celor conținînd valența liberă pe azot sau staniu din tabela 54.

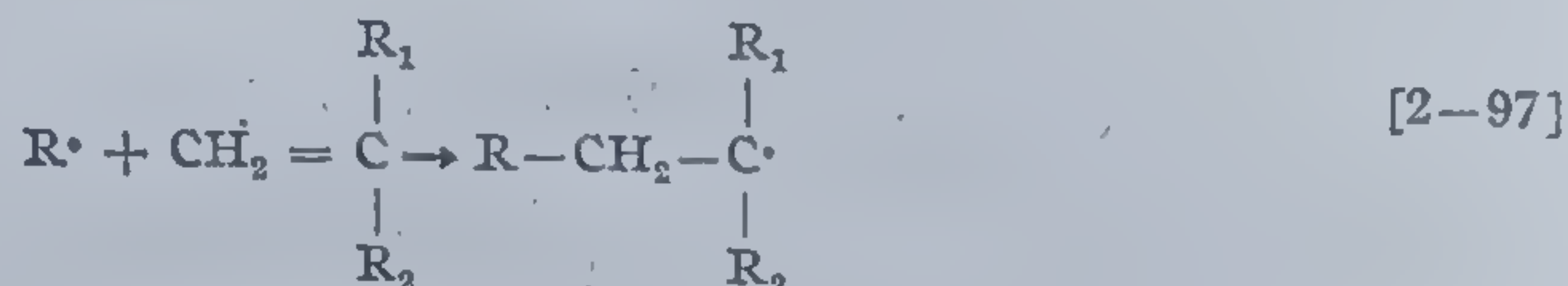
Tabela 54

Reacțiile radicalilor liberi cu valența liberă la azot sau staniu [77]

| Radicalul   | Solventul          | t°C | lg(2k) | Metoda |
|---|--------------------|-----|--------|--------|
| $C_6H_5NH$  | $H_2O$             | 25  | 9,18   | FM     |
|  | $H_2O$             | 25  | 8,48   | FM     |
|  | $H_2O$             | 25  | 9,38   | FM     |
|  | $H_2O$             | 25  | 9,18   | IR     |
| $(C_6H_5)_3Sn$  | Ciclo- $C_6H_{10}$ | 25  | 9,48   | MS     |
| $n-C_4H_9Sn$  | Ciclo- $C_6H_{10}$ | 25  | 9,18   | MS     |

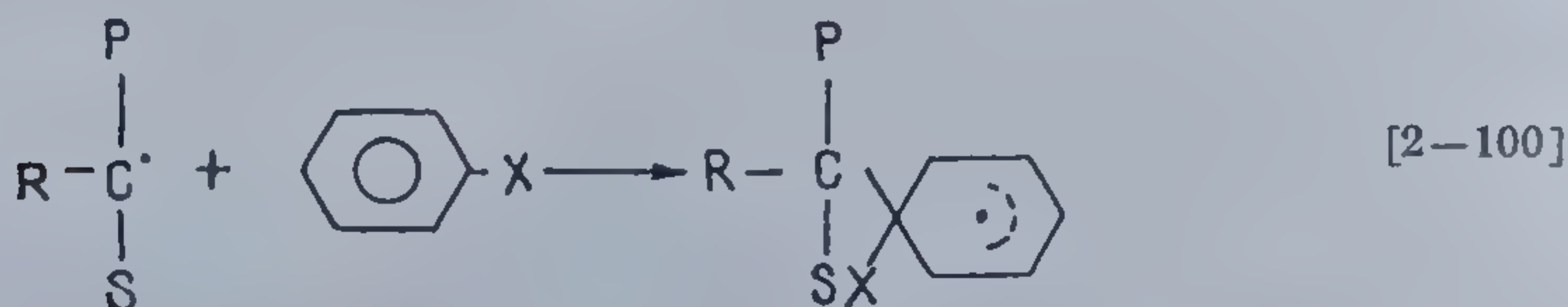
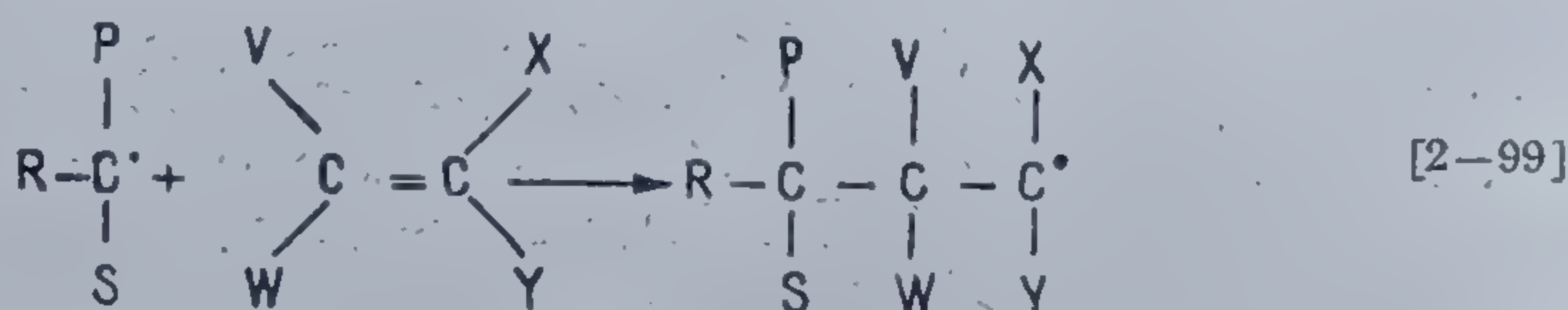


2.5.1.4.3. Reacțiile radicalilor liberi cu diferite substraturi. Din această grupă de procese, face parte adăția la dubla legătură sau la atomi conținând electroni neparticipanți:

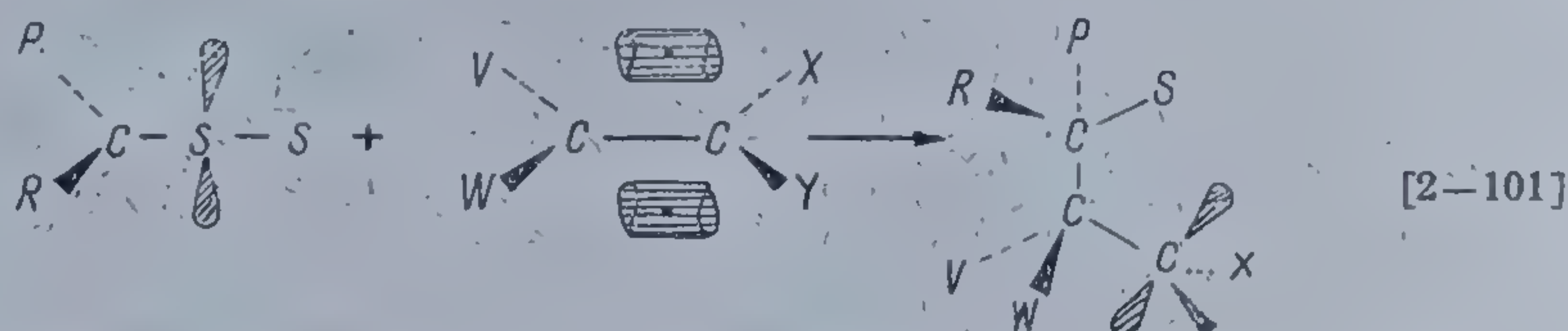


Principial, aceste reacții reprezintă procese reversibile.

Efectul principal al reacției de adăție la olefine sau aromate este înlocuirea unei duble legături cu două simple, cu furnizarea unui nou radical:



În radicalii organici, electronul neîmperecheat este în genere privit ca un rest de orbital  $p$  provenit dintr-un atom de carbon planar  $sp^2$  [87], deși în unele cazuri s-au propus și configurații  $sp^3$ :



Reacția de adăție la dubla legătură a radicalului metilic aparținând diferitelor combinații nesaturate, în fază lichidă, a fost cantitativ studiată de către M. Szwarc și colab. Dacă metanul rezultă numai prin reacția radicalului metilic cu un compus standard (izooctan) se obține următoarea relație între constantele vitezelor de reacție:

$$\frac{k_2}{k_1} \frac{(\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2)\text{HS} - (\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2)\text{M}}{(\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2)} \frac{[\text{HS}]}{[\text{M}]} \quad [2-102]$$

în care:  $(\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2)\text{HS}$  și  $(\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2)\text{M}$ —raportul randamentelor  $\text{CH}_4$  și  $\text{CO}_2$  în absența și în prezența combinației nesaturate;

$[\text{HS}]$  — concentrația donorului de hidrogen HS

$[\text{M}]$  — concentrația combinației nesaturate



Prin adăugare de combinații nesaturate la același donor de hidrogen (izooc-tan) a fost posibilă determinarea afinității radicalului metilic pentru diferiți monomeri (Tabela 55). S-a constatat că efectul de conjugare și supraconju-

Tabela 55

Reactivitatea dublei legături, față de radicalul metilic la 65°C [70]

| Molecula         | $k_2/k_1$ | Molecula              | $k_2/k_1$ |
|------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Etilen           | 34        | Stiren                | 796       |
| Propilen         | 22        | $\alpha$ -metilstiren | 926       |
| Cis-butilenă     | 3,4       | Trans-stilben         | 109       |
| Trans-butilenă   | 6,9       | 1,1 difeniletilen     | 1590      |
| Izobutilenă      | 36        | Trifeniletilen        | 46        |
| Trimetiletilen   | 5,6       | Tetrafeniletilen      | 210       |
| Butadien-1,3     | 2015      | Acetat de vinil       | 37        |
| Hexadien-1,4     | 180       | Metacrilat de metil   | 1420      |
| Tetracloretilen  | 0,3       | Acrilonitril          | 1540      |
| Tetrafluoretilen | 342       | Benzoat de vinil      | 92        |
|                  |           | Maleat de dietil      | 264       |

gare cu dubla legătură sporește reactivitatea acesteia. Astfel în seria etilenă —propilenă-izobutilenă există această interdependență, iar conjugarea dublei legături cu grupele C=O, C $\equiv$ N și nucleele fenilice confirmă aceeași concluzie. Introducerea unui al doilea substituent în poziția  $\alpha$  are aceeași consecință, iar în poziția  $\beta$ , dimpotrivă scade reactivitatea dublei legături, ceea ce poate fi explicat dacă se iau în considerare împiedicările sterice.

O altă constatare interesantă, se referă la constanta vitezei de adiție a radicalilor la dubla legătură, care crește în funcție de substituent, ca și energia termochimică de conjugare a dublei legături (Tabela 56). Mărirea

Tabela 56

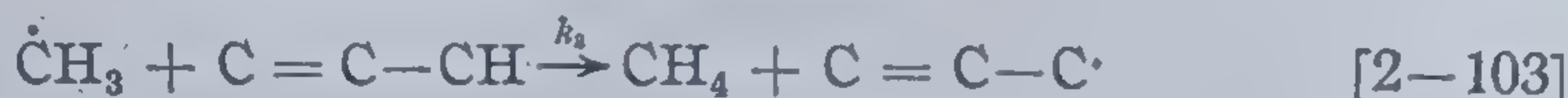
Abaterile termochimice în funcție de aditivitate pentru câțiva monomeri și radicali [70]

| Monomerul              | $Q$<br>Kcal/mol | Radicalul | $Q$<br>Kcal/mol |
|------------------------|-----------------|-----------|-----------------|
| Etilenul               | 0               | Metil     | 0               |
| Acetatul de vinil      | 0               | Etil      | 2,5             |
| 1-Alchene              | 1               | n-propil  | 0               |
| Metacrilat de metil    | 2,4             | i-propil  | 9,5             |
| Stiren                 | 4,1             | Alil      | 22(?)           |
| Butadienă              | 5,2             | Benzil    | 15              |
| $\alpha$ -metil stiren | 5,8             |           |                 |
| Izopren                | 7,4             |           |                 |
| 2,3-Dimetilbutadienă   | 8,1             |           |                 |

valorii constantei de viteză este în întregime condiționată de scăderea energiei de activare, în timp ce preexponentul  $B_2$  rămîne practic constant.



Cînd molecula conține alături de dubla legătură și un atom de hidrogen, în prezența radicalului se pot iniția două reacții concurente, caracterizate prin rapoartele  $k_2/k_1$  și  $k_3/k_1$  ( $k_3$  — constanta vitezei de scindare a atomului de hidrogen mobil din molecula nesaturată) [94]:



În tabela 57 sînt redată cîteva valori ale rapoartelor vitezelor de reacție, ce se stabilesc în aceste condiții. De obicei  $k_3/k_2 < 1$ , deci probabilitatea

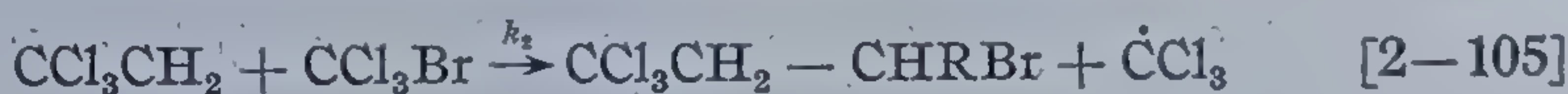
Tabela 57

Probabilitatea relativă a adității radicalului  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  la dubla legătură și scindarea atomului de hidrogen [93]

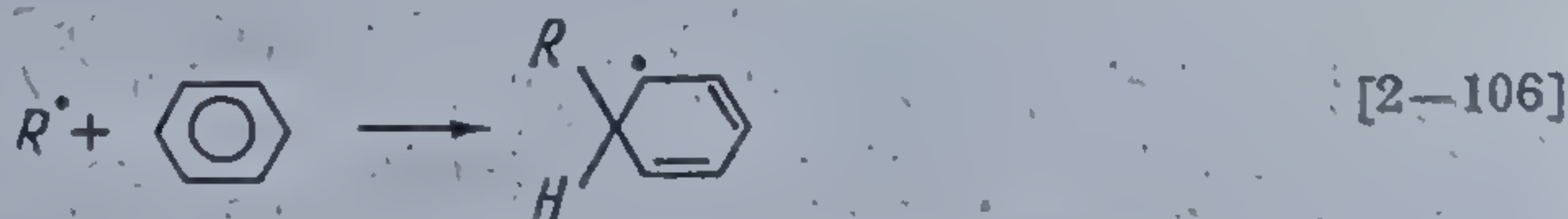
| Molecula              | Temperatura °C | $k_2/k_1$ | $k_3/k_1$ | $k_3/k_2$ |
|-----------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| Acetat de alil        | 65             | 8,4       | 1,9       | 10,23     |
| Cis-butilenă-2        | 85             | 5,7       | 1,6       | 0,28      |
|                       | 65             | 3,3       | 3,1       | 0,95      |
| Trans-butilenă-2      | 65             | 6,9       | 4,7       | 0,7       |
| i-butilenă            | 65             | 36        | 2,2       | 0,06      |
| Acetat de vinil fenil | 65             | 92        | 55        | 0,6       |
|                       | 85             | 62        | 51        | 0,8       |

reacției de adție la dubla legătură este mai mare decît cea a scindării hidrogenului mobil  $\alpha$ -metilenic. Valorile tabelii 57 prezintă interes pentru polimerizarea olefinelor superioare și combinațiilor alilice.

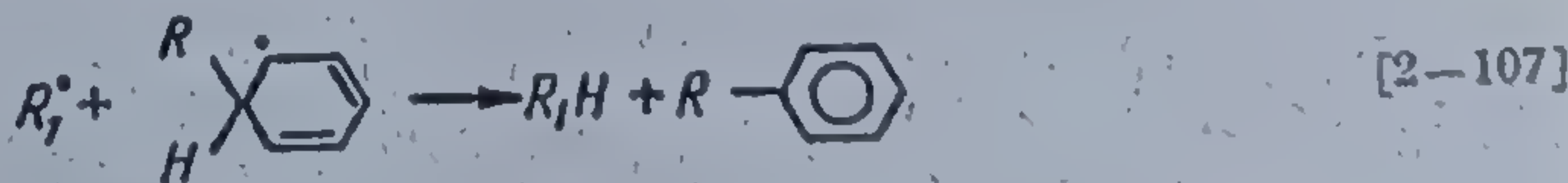
Date cantitative cu privire la adția  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  la dubla legătură a obținut H. Melville și colab. [95, 96], studiind reacția triclorbrommetanului cu o serie de combinații vinilice, reacție ce decurge după un mecanism înlănțuit, în două stadii:



Recent, s-a stabilit că reacția radicalică, homolitică de substituție în seria aromatică cunoaște stadiul adității radicalului la nucleu:



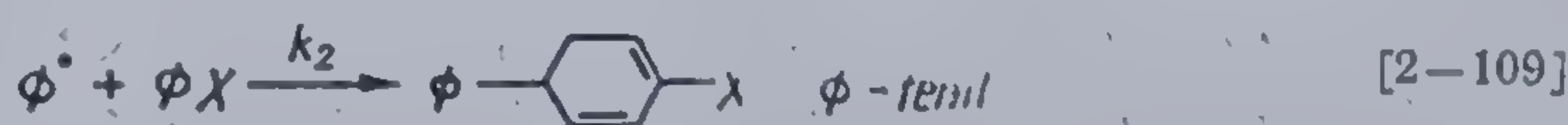
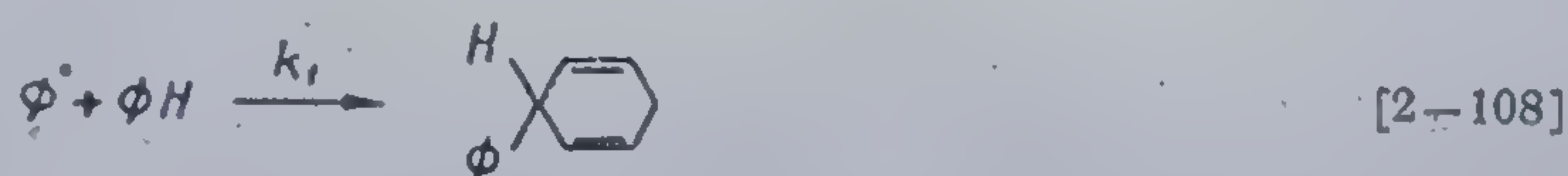
urmat de trecerea atomului de hidrogen la un radical oarecare:





Radicalul  $R_1$  poate fi de aceeași natură cu radicalul  $R\cdot$ . Confirmarea acestui mecanism de reacție este dată prin studierea fenilării radicalice, utilizând combinații aromatice deuterate [97].

D. H e y și c o l a b. [98] a urmărit capacitatea relativă de reacție a diferitelor combinații aromatice cu radicalul fenil, determinând compoziția difenililor rezultați prin descompunerea peroxidului de benzoil sau unui alt compus aromatic în măsură să formeze radicali fenil. Calculul reactivităților relative se bazează pe presupunerea că în amestecuri echimoleculare ale combinațiilor aromatice, raportul cantităților difenililor formați este egal cu raportul constantelor vitezelor de reacție:



(este posibilă formarea a trei izomeri)

Raportul

$$\frac{\Delta(C_6H_5 - C_6H_4X)}{\Delta(C_6H_5 - C_6H_5)} = \frac{\phi X}{\phi H} K \quad [2-110]$$

denumit „afinitatea pentru fenil” permite determinarea reactivității compusului dat în raport cu benzoilul.

E. F a r e n h o r s t și c o l a b. [99] au cercetat cantitativ adiția radicalului dimetilcianmetil la diferiți derivați ai antracenului cu substituenți polari în poziția 9. Scindarea dinitrilului acidului azoizobutiric în soluție de metilciclohexan s-a condus în prezența unor mici cantități de antracen, când valoarea  $\ln(A_0)/(A)$ , în care:  $A$  — concentrația antracenului,  $A_0$  — concentrația inițială a antracenului, după un timp oarecare de reacție devine proporțională cu constanta vitezei de adiție:



$R\cdot$  — radicalul dimetilcianmetil. Radicalul adăunează în poziția 10. S-a dovedit că introducerea atât a *substituenților electronodonori* ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $OCH_3$ ), cât și a celor *electronoacceptori* ( $Br$ ,  $Cl$ ,  $CN$ ) activează poziția 10 a antracenului.

E. K o o y m a n și E. F a r e n h o r s t [100] au studiat cantitativ adiția radicalului  $\dot{C}Cl_3$  la diferite hidrocarburi policiclice, utilizând spre exemplu tetraclorura de carbon la hexadecen-1 sau a bromtriclorometanului la stiren:






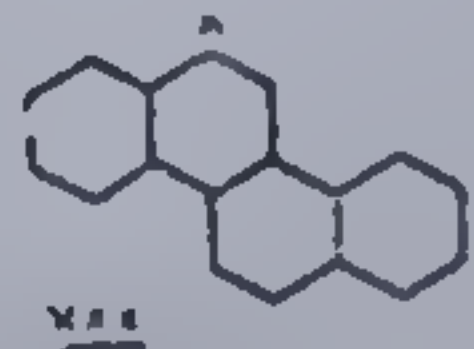


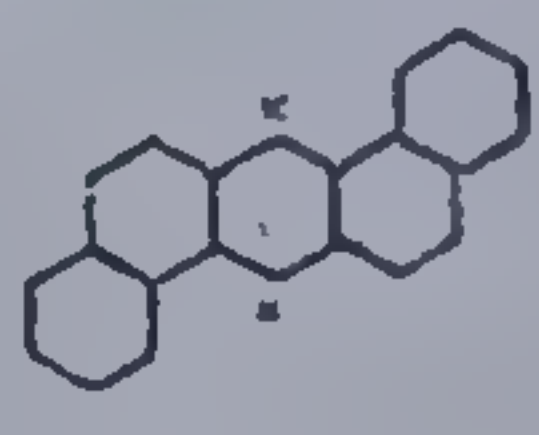
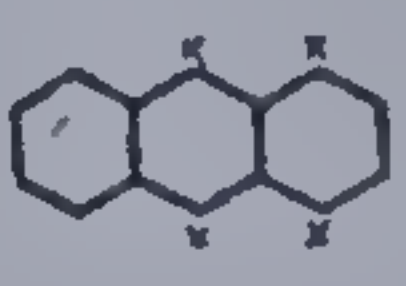
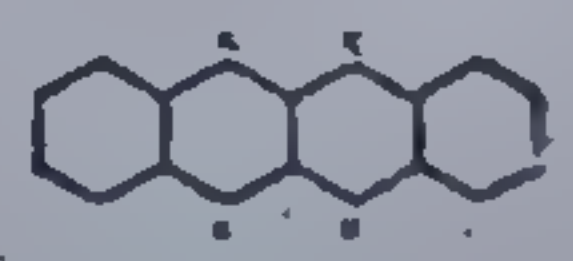
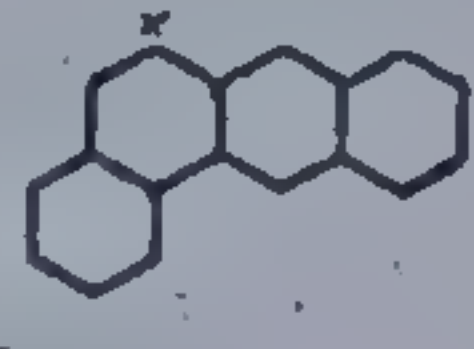
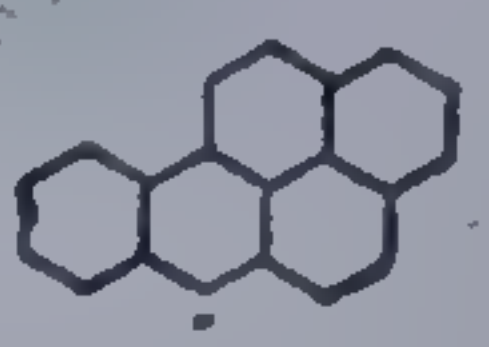


rezultatele obținute fiind redată în tabela 58.



Tabela 58

Reactivitatea relativă a hidrocarburilor policiclice în reacția de adiție a radicalului  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  la 91°C [100]

| Molecula  | $k_1/k_1$ redistribuită<br>la numărul centrelor<br>active | Energia de localizare | Indicele valenței<br>libere |
|---|---|-----------------------|-----------------------------|
|  | $10^{-4}$   | 2,54                  | 0,081                       |
|  | $7 \cdot 10^{-4}$   | 2,38                  | 0,118                       |
|  | $7 \cdot 10^{-4}$   | —                     | 0,121                       |
|  | $4 \cdot 10^{-3}$   | 2,30                  | 0,134                       |
|  | $10^{-2}$   | 2,30                  | 0,134                       |
|  | $3,3 \cdot 10^{-2}$                                       | 2,24                  | 0,139                       |
|  | 0,3   | 2,19                  | 0,151                       |
|  | 0,50  | 2,16                  | 0,163                       |
|  | 1,85  | 2,13                  | 0,180                       |
|  | 11,0  | 2,01                  | 0,202                       |
|  | 26,0  | 1,93                  | 0,212                       |
|  | 30,0  | 2,04                  | 0,196                       |
|  | 70,0  | 1,94                  | 0,212                       |



În cazul chinonelor, reacția cu radicalul metil este:



Reactivitatea acestui radical cu diferite chinone rezultă din tabela 59.

Tabela 59

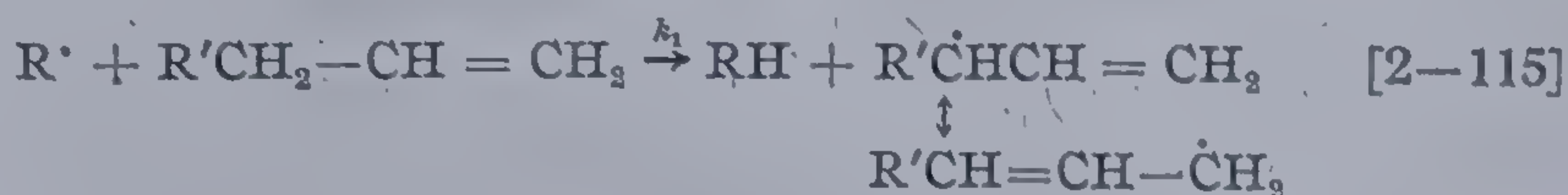
Reactivitatea chinonelor față de radicalul  
 $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  la 65°C [101]

| Chinona                     | Reactivitatea relativă<br>în raport cu: |              | Potențialul<br>oxidoreducător<br>normal, v |
|-----------------------------|---|--------------|--|
|                             | benzenul                                | benzochinona |  |
| n-Benzochinonă              | 15200                                   | 1,00         | 0,715                                      |
| Metilbenzochinonă           | 10400                                   | 0,68         | 0,656                                      |
| 2,5 Dimetilbenzochinonă     | 6500                                    | 0,43         | 0,598                                      |
| Tetrametilchinonă           | 790                                     | 0,052        | 0,466                                      |
| 2,5-Diclorbenzochinonă      | 8000                                    | 0,42         | —  |
| 2,6-Diclorbenzochinonă      | 27000                                   | 1,71         | 0,736                                      |
| Cloranil                    | 39200                                   | 2,59         | 0,740                                      |
| 1,4-Naftochinonă            | 38400                                   | 2,54         | 0,748                                      |
| 1,2-Naftochinonă            | 300                                     | 0,92         | 0,699                                      |
| 2-Metil-1,4 naftochinonă    | 4900                                    | 0,32         | 0,484                                      |
| Fenantrachinonă             | 700                                     | 0,046        | —  |
| 2,3-Diclor 1,4 naftochinonă | 90                                      | 0,006        | —  |
| 2 Terțiarbutilantrachinonă  | 90                                      | 0,006        | —  |
| Antrachinonă                | —                                       | —            | 0,154                                      |

Reacțiile de substituție a radicalilor presupun dispariția unor radicali și formarea altora; acest proces fundamentează *transferul de lanț* din chimia polimerilor:



Un caz particular este *scindarea alilică* bazată pe extragerea unui hidrogen de la un atom de carbon dublu legat:



Radicalul alilic este în unele cazuri mult mai puțin stabil decât cel obținut prin adiția [2-115]; în acest caz se produce atacul direct și fixarea la dubla legătură:





Tipuri de poliradicali stabili

| Tipul de poliradical | Reacția de sinteză  | Literatura |
|----------------------|---|------------|
| 1                    | 2   | 3          |
| Poli(nitroradicali)  | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---F} \end{array} \xrightarrow{\text{nitrare}} \dots \text{---CH}_2\text{---CH---} \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \quad \text{NO}_2 \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---F} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{N---N(C}_6\text{H}_5)_3}$<br>$\dots \text{---CH}_2\text{---CH---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---NH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{\text{oxidare}} \dots \text{---CH}_2\text{---CH---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N}^+ \text{---} \\   \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{---N---C}_6\text{H}_5 \end{array}$   | [102, 103] |
| Polihidrazili        | $\begin{array}{c} \dots\text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C---} \\   \quad   \\ \text{Ar} \quad \text{Ar} \end{array} \text{Cl} + \text{NH}_2\text{---N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{\quad} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C---} \\   \quad   \\ \text{Ar} \quad \text{Ar} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH---N} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow[\text{(PbO}_2\text{)}]{\text{oxidare}}$<br>$\longrightarrow \text{Polihidrazili stabili}$   | [104]      |
| Poli(carboradicali)  | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C---} \\   \quad   \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{polimerizare}} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C---} \\   \quad   \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \right]$<br>I— $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;<br>II— $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_5$ ;<br>III— $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_5$<br>$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C---} \\   \quad   \\ \text{Ar} \quad \text{Ar} \end{array} \text{Cl} \xrightarrow[\text{benzen}]{\text{Zn}} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---C}^{\cdot} \text{---} \\   \quad   \\ \text{Ar} \quad \text{Ar} \end{array}$ | [104]      |







și dipolmomentul particulelor inițiale și al complexului activat, cât și constanta dielectrică a mediului este redată prin ecuația [107]:

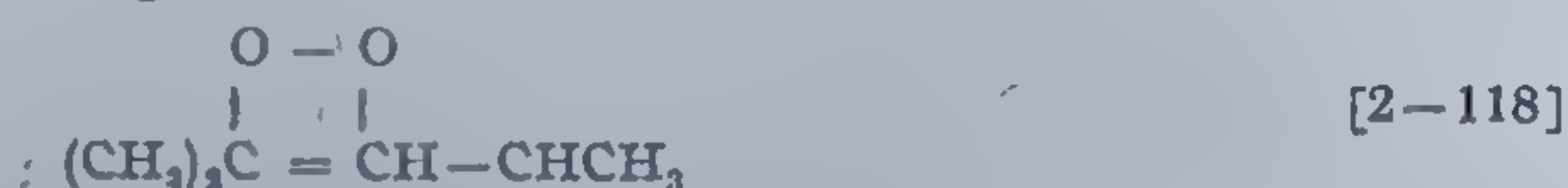
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{KT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r^5} \right) \quad [2-117]$$

unde:  $k$ —constanta lui Boltzman;  $\epsilon$ —constanta dielectrică a mediului;  $r_A$ ,  $r_B$  și  $r_{\ddagger}$  — razele particulelor inițiale și ale complexului activat, iar  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  și  $\mu_{\ddagger}$  — dipolmomentele corespunzătoare.

Interacțiunea solvent-radicali, manifestată doar electrostatic poartă denumirea de *solvatare nespecifică* spre deosebire de solvatarea specifică, când este posibilă formarea legăturilor de hidrogen sau  $\pi$  — complecșilor.

Astfel radicalii cu valența liberă la azot sau oxigen sînt capabili să formeze legături de hidrogen de tip  $Y \dots A-X$ , ceea ce afectează capacitatea lor de reacție. În cazul radicalilor peroxidici legătura  $ROO \dots H-X$  a fost dovedită într-o serie de lucrări [108—112].

În genere legăturile de hidrogen, formate cu radicalii liberi scad viteza consumării lor în reacții cu alți radicali, dar ridică în schimb concentrația radicalilor în sistem. Totuși viteza globală a reacției în lăncuite este de obicei mai mică în prezența solvenților capabili să dea legături de hidrogen, aceștia frînînd reacția de propagare a lanțului. În consecință, în sistem radicalii fixați prin legături de hidrogen devin din ce în ce mai puțin activi, concentrația lor crește. O excepție interesantă prezintă radicalii 2-metilpentenului-2, care pe măsura adăugării alcoolului la hidrocarbură, reacționează cu aceasta, stabilindu-se constante mereu mai mari. Această comportare se explică prin formarea unei legături  $\pi$  interne:



care în prezența alcoolului se distruge, realizînd legături de hidrogen, iar radicalii în această formă devin mai activi decît cei ce dispun de legături  $\pi$  intramoleculare.

#### 2.5.1.5. Reacțiile radicalilor liberi în mediu solid

Specificul fizic al stării solide imprimă particularități cinetice caracteristice pentru reacțiile în această fază.

În primul rînd este necesară apropierea particulelor reactante și spre deosebire de starea gazoasă sau lichidă, timpul de contact, durata de existență a unei perechi de particule este foarte mare, așa încît între ele se stabilește un echilibru pe toate gradele de libertate. În aceste condiții fiecare pereche reprezintă o particulă cu independență cinetică.

În al doilea rînd, deoarece perechile sînt de fapt particule cu durată mare de existență, se impune și cercetarea actelor fizice elementare ale mișcării particulelor reactante — rotații, translații, orientări, de unde rezultă legătura dintre cinetica reacțiilor chimice în stare solidă cu cinetica mișcării moleculare, cu proprietățile fizice și structura polimerului.



În sfârșit, ca o ultimă particularitate importantă, trebuie menționat faptul că actele elementare ale unei transformări, decurgând în fază solidă, necesită de obicei energii de activare crescute comparativ cu desfășurarea în mediu lichid sau gazos. Astfel transferul unui atom de hidrogen de la o moleculă către un radical, sau actele de rearanjare a structurii reactanților, spre exemplu modificarea hibridizării legăturilor, în mediu gazos sau lichid se produc simultan pe când în fază solidă ele sînt separate de intervale de timp, deci reconstituirea structurii reactanților decurge mai lent decît reacția chimică. Reacțiile elementare în fază solidă, decurg la potențiale superficiale mult superioare celor caracteristice transformărilor în fază gazoasă sau lichidă.

Pentru două centre active reactante în mediu solid, A și B, se pot defini trei stadii cinetice: a) *macrodifuzia* cînd particulele A (sau B) umplu neuniform proba, iar difuzia lor se produce pe seama gradientului concentrației medii; b) *microdifuzia*, cînd gradientul concentrației lipsește, iar viteza este determinată de frecvența ciocnirii particulelor A și B, uniform dispuse în volumul probei — rezultatul efectuării acestui stadiu este formarea perechii (A+B); c) *stadiul cinetic propriu-zis*, cînd viteza procesului este determinată de viteza reacției chimice în perechea (A+B).

*Macroradicalii* rezultă în genere în procese distructive, realizate de regulă sub acțiuni energetice (termice, mecanice, iradiere, etc.), prin *scindarea homolitică* a lanțurilor macromoleculare.

**2.5.1.5.1. Reacțiile macroradicalilor cu substanțe micromoleculare.** Din această categorie face parte reacția de oxidare a macroradicalilor. Aditia oxigenului la macroradicali reprezintă o cale importantă de propagare a lanțului cinetic, în oxidarea polimerilor. Toate datele experimentale privind cinetica acestei reacții s-au obținut prin cercetarea transformării *macroradicalilor alchilici* sau *alilici*  $R\cdot$  din polimerii iradiați, în *peroxidici*  $\dot{R}O_2$ . Acest proces se petrece sub acțiunea oxigenului în fază gazoasă și din acest motiv el poate fi determinat de oricare dintre cele trei stadii. *macro-, microdifuzie* sau *cinetic* [113].

Numeroase date cinetice privind reacția  $R\cdot + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$  s-au obținut în domeniul mecanochimiei polimerilor. Deoarece în aceste condiții macroradicalii se formează la suprafață, se presupune că stadiile de macro- și microdifuzie lipsesc.

În fazele gazoasă și lichidă reacțiile  $R\cdot + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$  decurg de obicei cu energii de activare apropiate de 0, iar preexponentul variază între  $10^{-11}$  —  $10^{-13}$   $cm^3/s^6$ . În cazul reacțiilor în fază solidă energiile de activare sînt mult mai ridicate, iar preexponenții mult mai scăzuți. Aceasta este o particularitate importantă a reacțiilor în fază solidă, determinată de suprafețele lor potențiale.

Aspectele cantitative însă ale cineticii acestui tip de reacții sînt încă neclare. Cîteva date privind energia de activare a reacției  $R\cdot + O_2$  sînt redată în tabela 61.

Aditia macroradicalilor  $R\cdot$  la dubla legătură a monomerilor a fost studiată mai ales în lucrări privind grefarea mecano-chimică prin dispersarea vibra-

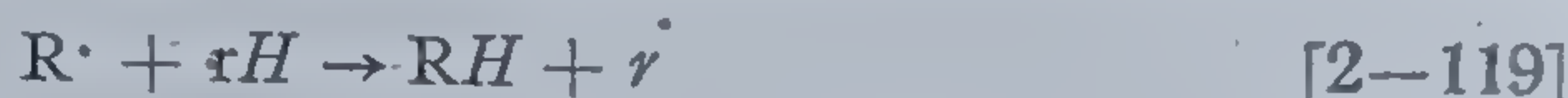


Tabela 61

Preexponenții și energiile de activare ale reacției  $\dot{R} + O_2$  în polimeri [113]

| Polimerul                 | Energia de activare cal/mol |
|---------------------------|-----------------------------|
| Poli(metacrilat de metil) | 7900                        |
| Poli(metacrilat de metil) | 3800                        |
| Poli(acetat de vinil)     | 5900                        |
| Polistiren                | 5300                        |

torie a soluțiilor de polimeri în diferiți monomeri [114,115]. Pentru diferite combinații  $R_i + M_i$  s-a găsit că energia de activare reprezintă 4—6 Kcal/mol. Această metodă s-a utilizat și pentru determinarea constantelor vitezelor de reacție pentru hidrocarburile micromoleculare:



Întrucât macroradicalii formați prin dispersare mecanică sînt înconjurați de molecule de solvent, constanta vitezei de reacție poate fi dedusă din cinetica dispariției macroradicalilor și acumularea radicalilor micromoleculari  $r\cdot$  conform ecuației:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot][r]} = \frac{1}{k(rH)t} \left\{ 1 - \exp[-k(rH)t] \right\} \quad [2-120]$$

Valorile constantelor vitezelor de reacție ale radicalilor de polistiren cu toluen, etilbenzen, cumen ( $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) la  $77^\circ\text{K}$  s-au dovedit în mod anormal crescute, comparativ cu cele obținute în fază lichidă, extrapolate la această temperatură. Din acest motiv s-a presupus caracterul de neechilibru pentru desfășurarea acestor procese în timpul dispersării polimerilor [114—115].

În alte lucrări [116,117] se dau valori crescute pentru constanta vitezei de reacție, caracteristice interacțiunii *macroradicalilor mecanochimici* cu *hidrocarburile micromoleculare*. Astfel macroradicalii poli(metacrilatului de metil) și poli(acetatului de vinil) obținuți mecanochimic în prezența cumenului [116] prezintă energii de activare de 38, respectiv 36 Kcal/mol, iar în cazul reacției:



aceasta coboară la 15 Kcal/mol [117].

Într-o serie de note [114, 118, 119] există indicații calitative cu privire la reacțiile macroradicalilor cu fenolii, aldehidele, mercaptanii, tiofenolul, dar lipsesc date cinetice.

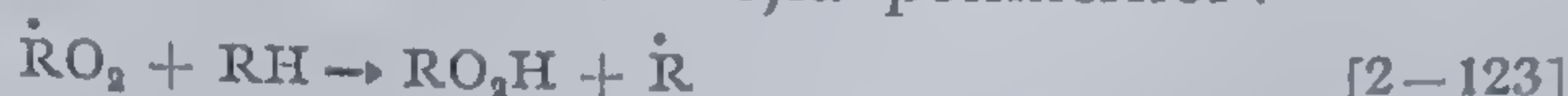
În genere reacțiile macroradicalilor cu compuși micromoleculari nu sînt suficient caracterizate prin date cinetice cantitative deși ele prezintă o deosebită importanță pentru procesele de distrucție și de stabilizare a polimerilor.



2.5.1.5.2. **Reacțiile macroradicalilor cu macromoleculele.** Aceste reacții îndeplinesc un rol deosebit de important în procese de transfer de tipul:



sau de propagare a lanțurilor cinetice în distrucția polimerilor:



Pînă în prezent nu există date experimentale care să permită determinarea directă a constantelor de viteză la aceste reacții; singurele indicații provin din cinetica recombinației macroradicalilor alchilici și peroxidici în polimerii iradiați. Dispariția macroradicalilor în acest caz decurge după un mecanism bimolecular, recombinarea trebuind să se producă pe calea apropierei macroradicalilor prin difuzie, fapt contrazis printr-o serie de date experimentale.

În primul rînd difuzia mișcării secvențelor macromoleculare probează că ideea recombinației prin ciocniri moleculare nu are sens. Astfel, chiar în cauciucuri cu masă moleculară coborîată, coeficientul de difuzie  $D \simeq 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , iar în polistiren, la temperaturi apropiate de cea de vitrifiere  $D = 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , iar la  $20^\circ$   $D \simeq 10^{-27} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Deci recombinarea radicalilor în asemenea matrițe, prin mecanismul difuziei, ar trebui să se realizeze într-un timp practic infinit; în realitate recombinarea decurge rapid, chiar în polimeri cristalini unde nu poate fi acceptată difuzia fizică a macromoleculelor.

În al doilea rînd, chiar în aceleași probe și în condiții identice, radicalii cu structură chimică deosebită (alchilici, alilici, peroxidici) se recombina cu viteze diferite, aceste reacții fiind sensibil influențate de temperatură. Dacă recombinarea radicalilor ar fi fost determinată de difuzia fizică a macromoleculelor sau segmentelor, structura lor chimică n-ar fi trebuit să arate vreo influență.

Prin mecanismul difuziei chimice nu se poate de asemenea explica, faptul că la o serie de polimeri — [poli(clorura de vinil), poli(formaldehida)] acțiunea oxigenului asupra radicalilor alchilici nu determină apariția *radicalilor peroxidici*, deși dispariția radicalilor inițiali este puternic accelerată; în acest caz, cinetica dispariției acestora rămîne bimoleculară, iar viteza de reacție este proporțională cu presiunea oxigenului [111].

În sfîrșit recombinarea radicalilor peroxidici este însoțită de formarea *hidroperoxizilor macromoleculari* și absorbția oxigenului.

Ținînd cont de aceste particularități B.R.L o y a tras concluzia că radicalul peroxidic, deplasîndu-se în polimer realizează în urma sa un lanț de hidroperoxizi, pînă în momentul în care întâlnește un nou radical cu care se recombina. Toate comportările macroradicalilor în procesul de recombina pot fi explicate acceptînd mecanismul „chimic” de difuzie a radicalilor, constînd în migrarea valenței libere prin reacții succesive de tip [2-122] sau [2-123]. Acest mecanism se realizează evident în majoritatea polimerilor solizi, excepție fac probabil cauciucurile și polimerii amorfi deasupra punctului de vitrifiere.

În tabela 62 se sistematizează date experimentale privind cinetica recombinației radicalilor de tip  $\dot{R}$  sau  $\dot{R}O_2$  în polimerii solizi. Este clar că aceste



Energiiile de activare ale recombinației radicalilor  
 $\dot{R}$  și  $\dot{RO}_2$  în polimeri [113]

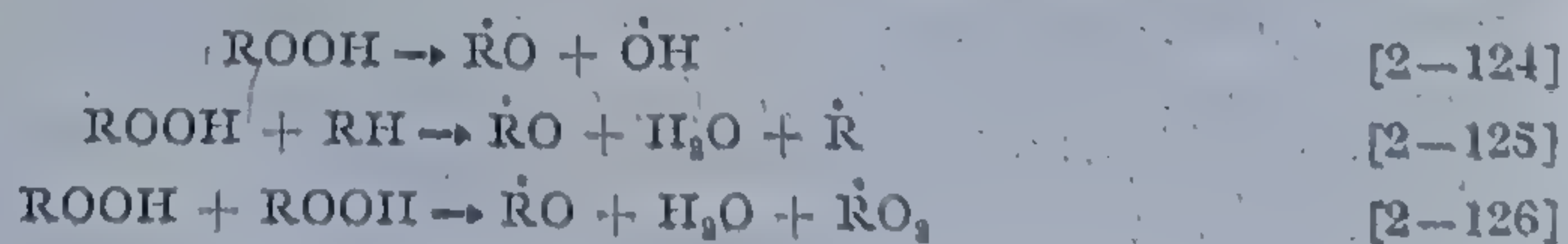
Tabela 62

| Tipul de radical | Polimerul                        | Temperatura °C | Metoda de obținere           | Energia de activare Kcal/mol |
|------------------|----------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| $\dot{R}$        | Poli(metacrilat de metil)        | 30—55          | Distrucție mecanică          | 26—37                        |
|                  |                                  | 30—60          | Radioliză                    | 28                           |
|                  | Poli(formaldehidă)               | 45—86          | Radioliză                    | 19                           |
|                  |                                  |                | Dispariție în prezența $O_2$ | 17                           |
|                  | Poli(clorură de vinil)           | 70—100         | Radioliză                    | 38—44                        |
|                  | Poli(ester acilați)              | —              | Radioliză                    | 12,1—26,5                    |
|                  | Poli(etilenă)                    | 40—100         | Radioliză                    | 38                           |
|                  |                                  | —158—123       | Radioliză                    | 0,7                          |
|                  |                                  | —103—73        | Radioliză                    | 23,1                         |
|                  |                                  | —53—23         | Radioliză                    | 24,8                         |
|                  | Poli(etilenă de înaltă presiune) | 40—100         | Radioliză                    | 32                           |
|                  | Polipropilenă                    | 20—80          | Radioliză                    | 23                           |
|                  |                                  | —123—23        | Radioliză                    | 11                           |
|                  |                                  | —23—25         | Radioliză                    | 48                           |
|                  | Teflon cristalin                 | 220—270        | Radioliză                    | 63                           |
| $\dot{RO}_2$     | Teflon amorf                     | 180—220        | Radioliză                    | 30                           |
|                  | Polibutadienă                    |                | Radioliză                    | 1,0                          |
|                  |                                  |                |                              | 4,0                          |
|                  | Poli(metacrilat de metil)        | 5—37           | Distrucție mecanică          | 17—18                        |
|                  | Teflon cristalin                 | —              | Radioliză                    | 26                           |
|                  | Teflon amorf                     | —              | Radioliză                    | 10                           |
|                  | Poli(acetat de vinil)            | —17—+37        | Distrucție mecanică          | 14,5—18                      |
|                  | Polistiren                       | —25—+40        | Distrucție mecanică          | 12—18                        |

rezultate nu dau imaginea cineticii reacției de transfer a valenței, întrucât în fază solidă cinetica reacțiilor este în directă legătură cu cinetica mișcărilor moleculare și din acest motiv constantele măsurate nu caracterizează acte elementare. Se poate însă presupune că energiile de activare ale reacției de tip  $\dot{R} + RH$  reprezintă 13—17 Kcal/mol și 10—15 Kcal/mol pentru  $\dot{RO}_2 + RH$ .

Analiza datelor experimentale prezente în literatură arată că deocamdată cinetica reacțiilor în fază solidă a macroradicalilor nu posedă constante de propagare a lanțului corect determinate; chiar unele rezultate existente sînt susceptibile de serioase critici.

**2.5.1.5.3. Descompunerea macrohidroperoxizilor și ramificarea polimerilor.** Literatura prezintă trei mecanisme de descompunere a hidroperoxizilor macromoleculari:





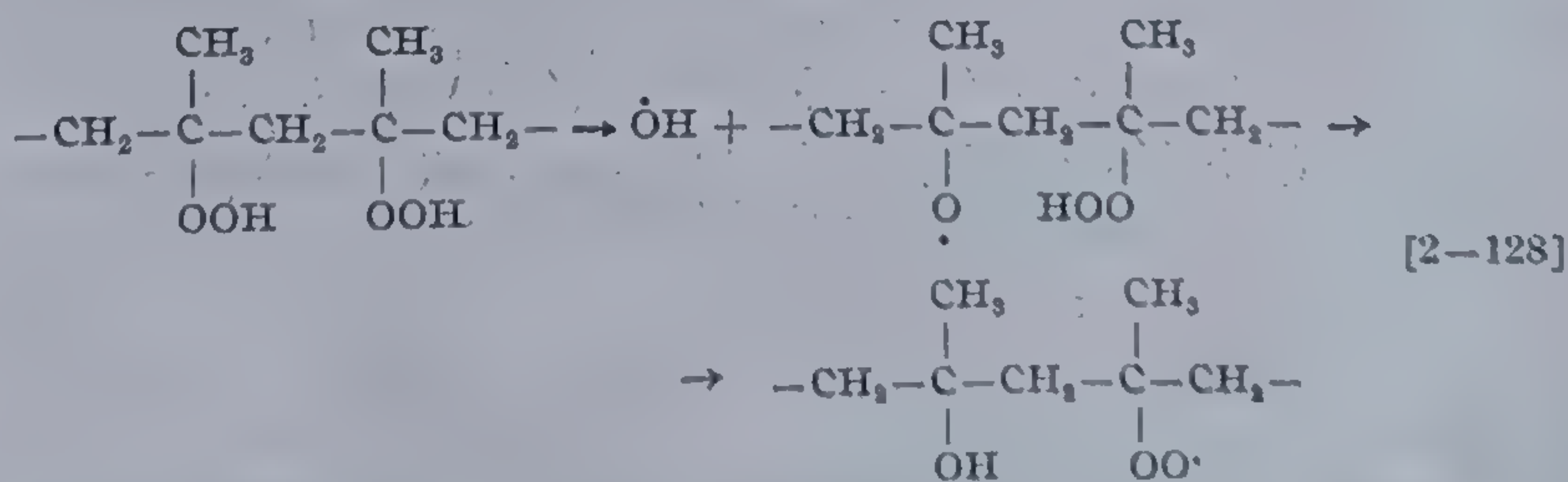
*Descompunerea monomoleculară* [2—124] necesită o energie de activare crescută, care atinge 35—40 Kcal/mol [120] și se produce doar la concentrații mici de hidroxid de peroxid în solvenți ce nu conțin atomi de hidrogen labili. Mai avantajoase sînt mecanismele exprimate prin [2—125] și [2—126], efectul caloric fiind, în primul caz dependent de energia de legătură R—H [121], iar în cel de al doilea caz reprezentînd 9 Kcal/mol. Reacția [2—126] predomină în cazul concentrațiilor mari în hidroxid de peroxid, iar la concentrații mici și efecte termice apropiate se desfășoară procesul redat prin [2—125]. În polimerii solizi, reacția [2—126] este puțin probabilă, dar nu se exclude o altă variantă cinetică descrisă de o ecuație de ordinul I. S-a spus că hidroxid de peroxid rezultă prin concurența a două reacții elementare:  $\dot{R} + O_2 \rightarrow \dot{RO}_2$  și  $\dot{RO}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$ . Conform mecanismului difuziei „chimice” hidroxid de peroxid se dispun în lanțuri, fiecare dintre ei aflîndu-se în contact cu grupele hidroxidice vecine, cele mai apropiate; interacțiunea cu alte grupe peroxidice este puțin probabilă. Descompunerea peroxidilor se poate produce astfel în perechi, iar cinetica unui asemenea proces e descrisă de o ecuație de ordinul I.

În polimerii ce conțin atomi de hidrogen mobili predomină mecanismul [2—125] căci de obicei  $[ROOH] \ll [RH]$ , iar ecuația cinetică valabilă este de ordinul II.

Reacția de descompunere a hidroperoxizilor a fost cercetată mai ales în cazul polipropilenei. Prin oxidarea acesteia în soluție [122,123] se presupune formarea grupelor hidroperoxidice, dispuse de-a lungul catenei macromoleculare la atomi de carbon terțiari vecini:



Descompunerea acestor hidroxiperoxizi este descrisă de suma a două ecuații cinetice de ordinul I ale căror constante la 120° sînt  $16 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  și  $8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Se presupune [123] că reacția rapidă cu  $k = 16 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  reprezintă un proces de descompunere înlănțuită a grupelor hidroxiperoxidice vecine:



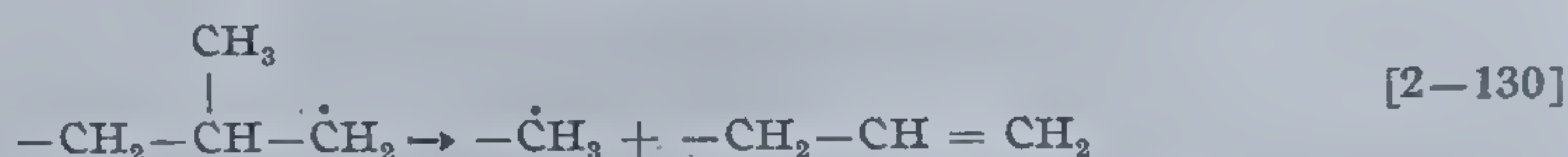
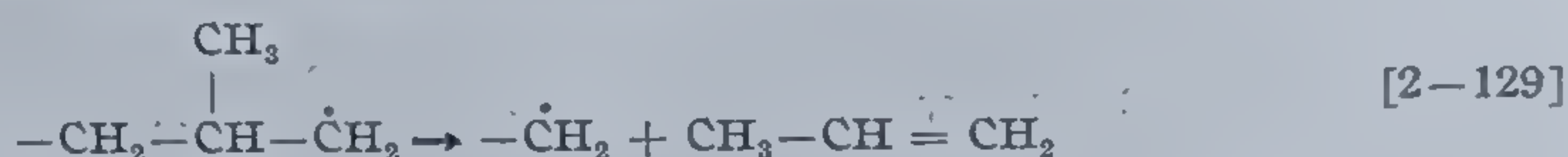
**2.5.1.5.4. Reacții de descompunere a macroradicalilor. Distrucția catenei macromoleculare. Cinetica reacțiilor de descompunere a macroradicalilor**



de diferite tipuri prezintă un interes excepțional pentru elaborarea teoriei proceselor distructive, ale polimerilor, dar din nefericire practic lipsesc din literatură date cantitative referitoare la vitezele de scindare în fază solidă.

Tipurile principale de macroradicali ce îndeplinesc un rol important în procesele de distrucție sînt: *macroradicali alchilici, peroxidici și alcoxilici*.

Descompunerea macroradicalilor alchilici se semnalează mai ales în procesele de distrucție termică ale polimerilor, la temperaturi depășind 300°C. Descompunerea lor necesită energii de activare apropiate analogilor micromoleculari (30 Kcal/mol) și conduce la scindarea catenelor polimere în radicali conținînd valența liberă la extremități. Acești radicali sînt o sursă pentru formarea produselor volatile de distrucție și de aceea macroradicali alchilici în numeroase cazuri suferă procese de izomerizare. Astfel în distrucția termică a polipropilenei sînt posibile reacțiile:



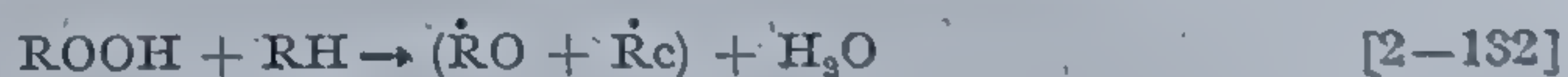
Energia de activare pentru descompunerea macroradicalilor alcoxilici în fază gazoasă și lichidă este 10–12 Kcal/mol, deci ei sînt mai puțin stabili decît cei alchilici.

Radicali alcoxilici îndeplinesc un rol important în scindarea catenelor macromoleculare pe cale *termooxidativă*. A. V. Tobolski [124] conducînd oxidarea polipropilenei la 80°, în condiții care exclud ramificarea, arată că la fiecare lanț oxidat, revine în medie o scindare a catenei macromoleculare. În acest spirit s-a tras concluzia că scindarea catenei are loc prin recombinarea radicalilor peroxidici:



astfel probabilitatea descompunerii radicalilor  $\text{RO}\cdot$  este aproape 1.

În procesele de oxidare, ce decurg în principal în sensul ramificării sursa principală de radicali  $\text{RO}\cdot$  este descompunerea hidroperoxizilor:



Probabilitatea descompunerii radicalilor s-a stabilit în baza datelor obținute prin cercetarea hidroperoxizilor propenei [125].

#### 2.5.1.6. Capacitatea de reacție a radicalilor și moleculelor în procese radicalice [70, 130]

Pentru cercetarea reactivității radicalilor sînt de reținut două metode — cea a orbitalilor moleculari, încă incomplet adaptată pentru domeniul acesta și cea bazată pe principiul dependenței liniare a energiei de activare



de parametrii structurali [126,127]. Ultima, actualmente larg utilizată, admite că în reacțiile radicalice, influența fragmentelor sau grupelor de molecule ce rămân netransformate în timpul procesului, a substituenților la centrul activ, poate fi definită prin trei tipuri de acțiuni: *sterice*, *polare* sau *inductive* și de *rezonanță* sau *conjugare*.

Matematic, principiul enunțat se transpune în descompunerea energiei libere de activare  $\Delta G^\ddagger$  într-o serie, în funcție de parametrii  $X_i$ , ce descriu proprietățile structurii cercetate:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial X_i} dX_i + \frac{\partial^2 \Delta G^\ddagger}{\partial X_i^2} dX_i^2 + \dots \quad [2-133]$$

De cele mai multe ori, pentru descrierea datelor experimentale se recurge la un calcul de primă aproximație, constând în estimarea termenilor conținând derivata I. Întrucât energia liberă depinde de două mărimi independente — *entropia* și *energia de activare*, iar în reacție se manifestă toate tipurile de interacțiuni, descrierea corectă a unei serii ca cea menționată, prin considerarea doar a termenilor reprezentând derivata I-a a funcției, trebuie privită mai curînd o excepție decît o regulă. În realitate însă, adesea se manifestă un „*efect de compensație*” exprimat prin dependența liniară a variației energiei și entropiei de activare, de conjugare, de polaritate, etc. Există totuși numeroase reacții pentru care calculul de primă aproximație, bazat pe considerarea aditivă a acțiunii substituenților nu este satisfăcător. Bine studiată din acest punct de vedere este reacția de copolimerizare radicalică a monomerilor vinilici, descrisă de calculul neaditiv al acțiunii efectului polar al substituenților (ecuația Alfrey-Price) [70,128] ceea ce formal corespunde aproximării de ordinul II (efectuarea calcului și a derivatelor de ordinul II) a ecuației [2-133]. Plecînd de la faptul că neaditivitatea influenței substituenților se manifestă în genere și în alte tipuri de reacții chimice și reducînd aceste influențe în principal la efecte polare și de rezonanță, este mai just să se privească acțiunea lor drept o slabă excitare a centrului activ, permițînd evaluarea pentru analiza matematică a seriei [2-133] și a termenilor neliniari.

Influența conjugării și polarității asupra capacității de reacție a radicalilor și moleculelor este în genere bine studiată existînd astfel criterii satisfăcătoare atît în metodele semiempirice (energia de stabilizare, localizare, etc.) cît și în cele empirice (efectul caloric al reacției) ce permit dispunerea lor în serii de reactivitate. Aprecierea interacțiunilor sterice nu dispune încă de criterii generale, cantitative, ceea ce îngreuiază analiza lor. Indicațiile existente în literatură, privind influența efectelor sterice asupra reacțiilor homolitice, în genere are un caracter calitativ și nu permite generalizări [129].

Înainte de a trece la expunerea modului de acțiune caracteristic fiecăruia dintre efectele menționate, se impun cîteva precizări cu privire la noțiunile de reactivitate radicalică și energie de activare radicalică.

Termenul de reactivitate caracterizează cinetic poziția unei molecule (radical) într-o serie de reacții monotipice. Reactivitatea se poate exprima



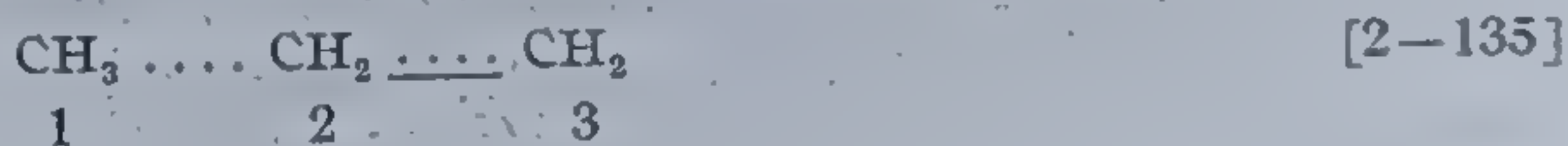
prin valoarea energiei de activare, sau constantei vitezei de reacție la o temperatură dată. Capacitatea de reacție este dată fie în unități relative, fie prin raportul constantelor de viteză ale seriei de reacție și constanta de viteză a unei reacții considerate standard.

Originea energiei de activare a reacțiilor chimice poate fi explicată cu ajutorul chimiei cuantice. O reacție importantă pentru chimia radicalică a polimerilor este adiția unui radical la dubla legătură:



considerată ca prototipul creșterii lanțului. Prin apropierea radicalului metil de molecula etenei orbitalele a trei  $2p$ -electroni cuprind întregul sistem formînd „orbite delocalizate”. Fiecărei configurații atomice, deci fiecărei cumulări a distanțelor interatomice îi revine o valoare determinată a energiei sistemului. Nivelul energetic corespunzător distanțelor interatomice din radicalul propilic (starea finală a ecuației [2-134]) este inferior celei a distanțelor interatomice corespunzătoare moleculei izolate de etenă și radical metil (starea inițială). Diferența între aceste două nivele energetice dă efectul termic al reacției. Calculele teoretice efectuate prin metodele chimiei cuantice, arată că orice cale de trecere de la starea inițială la cea finală, implică distanțe interatomice ale sistemului reactant, caracterizate prin nivele energetice superioare celui inițial. Reacția se desfășoară pe drumul cel mai avantajos, deci parcurgînd o succesiune de configurații atomice pentru care energia sistemului crește pe cît posibil în mai mică măsură. Energia cea mai ridicată, aparținînd drumului de reacție celui mai avantajos, corespunde stării de tranziție. Diferența nivelelor energetice ale acestei stări și a celei inițiale reprezintă energia de activare a reacției.

Pentru exemplul ales, starea de tranziție poate fi reprezentată simbolic prin :



Distanțele interatomice au valori determinate pentru starea de tranziție a unui sistem, participant la reacția dată.

Dacă se neglijează modificările energetice datorite legăturilor C—H în timpul desfășurării reacției, energia sistemului va fi dată de distanțele dintre atomii de carbon. Deci energia  $U$  a sistemului va fi :

$$U = Q_{12} + Q_{13} + S_{23} - \sqrt{\frac{1}{2} [(A_{12} - A_{13})^2 + (A_{13} - J_{23})^2 + (A_{12} - J_{23})^2]} \quad [2-136]$$

În acest caz :

$Q$  și  $A$  cu indicii corespunzători, reprezintă energiile coulombiene și de schimb ale electronilor, ce se determină din curba Morse pentru legătura C—C;  $J_{23}$  — energia de schimb a electronilor  $2p$  aparținînd atomilor 2 și 3;  $S_{23}$  — suma energiei coulombiene a electronilor  $2p$ , aparținînd atomilor 2 și 3. Toate aceste valori sînt negative.

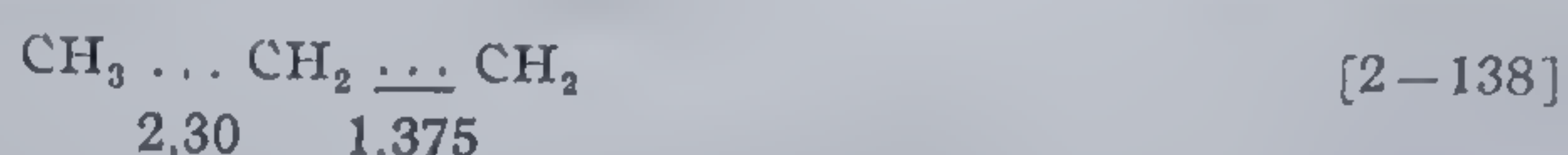


Energia  $E$  de activare a sistemului este dată de expresia:

$$E = U^\ddagger - U \quad [2-137]$$

în care:  $U^\ddagger$  și  $U$  — energiile stării de tranziție și inițiale. Calculată pentru cazul dat, energia de activare  $E=4,7$  Kcal/mol [70], reprezentînd deci o valoare mică.

Starea de tranziție redată de ecuația [2-135] posedă energie de conjugare. Prin localizarea electronilor, așa cum rezultă din schemă ([2-138]), la aceleași distanțe interatomice ca și în starea de tranziție, energia sistemului devine cu 7 Kcal/mol mai mare:



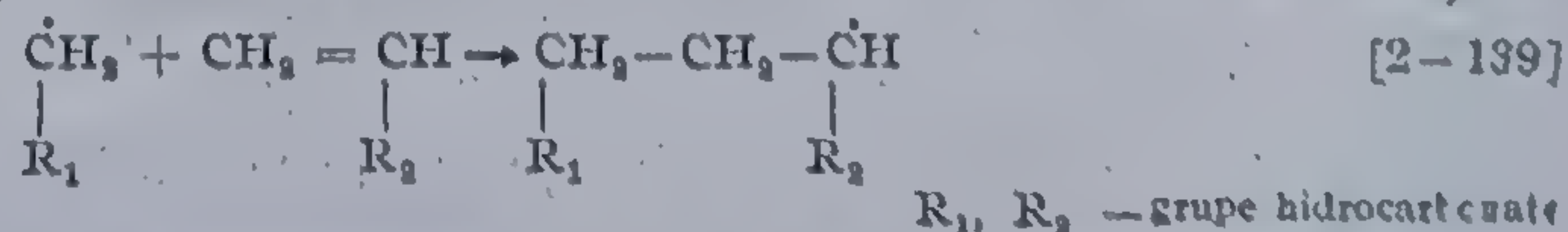
Un calcul al suprafeței potențiale, mult mai bine fundamentat teoretic se poate realiza prin metoda orbitalilor moleculari. El oferă pentru energia de activare a acestei reacții valori  $E=9-15$  Kcal/mol [70].

Numeroși monomeri, macroradicali, radicali, etc. participanți la realizarea reacțiilor radicalice, reprezintă molecule cu legături conjugate. Toate reacțiile ce prezintă interes pentru realizarea procesului de polimerizare se caracterizează printr-o valoare importantă a energiei de conjugare în starea de tranziție. Acest fapt impune cercetarea influenței conjugării asupra reactivității monomerilor, radicalilor, agenților ce determină transferul de lanț.

Ecuația [2-137] propusă de către M. Evans și colab. [131] poate fi practic utilizată pentru caracterizarea reactivității chimice a moleculelor conținînd electroni  $\pi$ . La baza acestei metode, stă presupunerea că într-o serie de reacții monotipice, modificările energiei de activare determinate de substituenți, sînt proporționale cu modificările energiei de conjugare prin trecerea sistemului din starea inițială în cea de tranziție. Modificarea energiei de conjugare se determină prin metode cuanto-chimice. Starea de tranziție se modelează ca radical format din radicalul inițial și o moleculă. Această metodă de cercetare a influenței substituenților asupra energiei de activare se numește în literatură metoda energiei stării de tranziție.

Vom exemplifica influența conjugării asupra reactivității, într-un caz simplu, anume la hidrocarburi. Se impun în acest sens cîteva presupuneri care idealizează procesele reale și din acest motiv metoda este cunoscută și sub denumirea de teoria ideală a polimerizării radicalice.

Să explicăm cum influențează efectul de conjugare al grupelor  $R_1$  și  $R_2$  cu electronul aparținînd dublei legături, energia de activare a reacției:



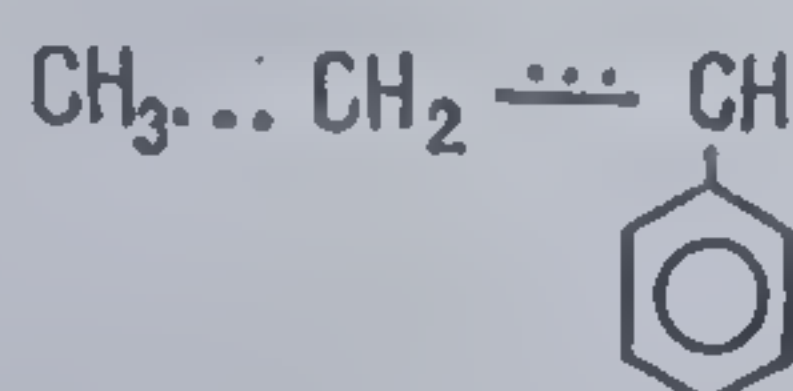
În starea de tranziție a acestei reacții apare o grupă de atomi cu caracter alilic [2-135] ce poate fi privită ca radical „cvasialilic”. Din schema [2-140] se pot face considerații energetice privind această reacție.





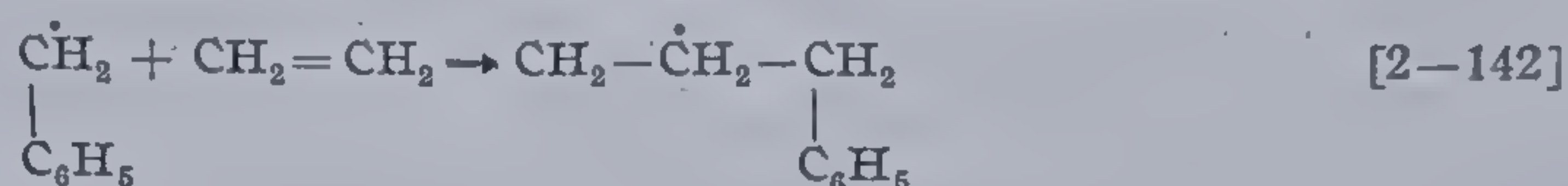


nivelul energetic scade în mai mică măsură în starea inițială decât în cea finală (schema 1). Starea de tranziție în acest caz poate fi reprezentată prin:



Energia de conjugare a grupei fenil cu radicalul cvasialilic prezintă o valoare intermediară între energiile de conjugare ale stărilor finală și inițială. Astfel trecînd de la etenă la stiren scade energia de activare și crește efectul termic al reacției.

Cercetînd reacția de adiție a radicalului benzil la etenă:



se vede că energia de conjugare a grupei fenil în starea finală (energia de supraconjugare) este mult mai mică comparativ cu cea inițială. În starea de tranziție energia de conjugare a grupei fenil are o valoare intermediară (schema II). Astfel efectuînd substituția unui hidrogen din radicalul metil cu un fenil se produce creșterea energiei de activare și scăderea efectului termic al reacției. Se constată pentru seria de reacții discutată modificarea antibatică a energiilor de activare și căldurilor de reacție.

Notînd pentru ecuația [2-139] energia stării inițiale  $U_i$  și finale  $U_f$ , aceste mărimi pot fi reprezentate prin:

$$U_i = -(A_{\text{C}=\text{C}} + \Delta E_{\text{R}_1\dot{\text{C}}} + \Delta E_{\text{R}_2\text{C}=\text{C}}) \quad [2-143]$$

$$U_f = -(2A_{\text{C}-\text{C}} + \Delta E_{\text{R}_1\text{C}} + \Delta E_{\text{R}_2\dot{\text{C}}}) \quad [2-144]$$

unde:  $A_{\text{C}=\text{C}}$  și  $A_{\text{C}-\text{C}}$  — energiile legăturii duble respectiv simple dintre atomii de carbon;  $\Delta E_{\text{R}_1\dot{\text{C}}}$ ,  $\Delta E_{\text{R}_1\text{C}}$  — energiile de conjugare ale grupei  $\text{R}_1$  în radicalul inițial și molecula finală (supraconjugarea cu grupa alilică);  $\Delta E_{\text{R}_2\text{C}=\text{C}}$  și  $\Delta E_{\text{R}_2\dot{\text{C}}}$  — energiile conjugării grupei  $\text{R}_2$  în monomer și în radicalul final.

În timpul actului chimic pentru oricare din configurațiile nucleelor  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  și  $\text{C}_3$  energia  $U$  a sistemului se poate reprezenta ca suma energiei radicalului cvasialilic  $A_{\text{CCC}}$  și energiile de conjugare  $\Delta E_{\text{R}_1\text{CCC}}$ ,  $\Delta E_{\text{R}_2\text{CCC}}$  ale grupelor  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  cu radicalii cvasialilici:

$$U = -(A_{\text{CCC}} + \Delta E_{\text{R}_1\text{CCC}} + \Delta E_{\text{R}_2\text{CCC}}) \quad [2-145]$$

Astfel, în această ultimă ecuație, energia radicalului cvasialilic nu depinde de grupele  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  și este determinată doar de dispunerea nucleelor  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , în timp ce energiile de conjugare  $\Delta E_{\text{R}_1\text{CCC}}$  și  $\Delta E_{\text{R}_2\text{CCC}}$  depind simultan de dispunerea nucleelor și natura grupelor  $\text{R}_1$  și  $\text{R}_2$ . Reprezentarea energiei sistemului prin două componente — una depinzînd de  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , iar alta independentă, este justificată de faptul că energia radicalului cva-



sialilie este mult mai mare decât cea a energiilor de conjugare caracteristice grupelor  $R_1$  și  $R_2$ .

Cu cât configurația nucleelor  $C_1, C_2, C_3$  este mai apropiată de cea inițială, cu atât  $\Delta E_{R,ccc}$  și  $\Delta E_{R,ccc}$  sînt mai apropiate respectiv de  $\Delta E_{R,\dot{c}}$  și  $\Delta E_{R,C-C}$ . Impunînd modificării lui  $\Delta E_{R,ccc}$  și  $\Delta E_{R,ccc}$  asemenea condiții, se pot găsi soluțiile în care valoarea globală a energiei de conjugare a sistemului în ansamblu ( $\Delta E = \Delta E_{R,ccc} + \Delta E_{R,ccc}$ ) reprezintă funcția liniară a unui parametru  $\alpha$  care variază monoton în timpul transformării de la 0, în starea inițială, la 1, în cea finală. Pentru a satisface aceste condiții este necesar ca dependența  $\Delta E$  de  $\alpha$  să aibă forma:

$$\Delta E = \Delta E_i + \alpha(\Delta E_f - \Delta E_i) \quad [2-146]$$

în care:  $\Delta E_i = \Delta E_{R,\dot{c}} + \Delta E_{R,C-C}$  — energia globală de conjugare în starea inițială;  $\Delta E_f = \Delta E_{R,C} + \Delta E_{R,C}$  — energia globală de conjugare a stării finale. Din ecuația [2-146] rezultă:

$$\alpha = \frac{\Delta E - \Delta E_i}{\Delta E_f - \Delta E_i} \quad [2-147]$$

Pentru ca  $\alpha$  să se modifice în timpul reacției de la 0 la 1 se impune ca  $\Delta E$  să varieze monoton între  $\Delta E_i$  și  $\Delta E_f$ , crescînd sau micșorîndu-se după cum  $\Delta E_f > \Delta E_i$  sau invers.

În baza discuției de mai sus, hidrocarburile cu dublă legătură se pot dispune într-o serie, în funcție de valorile crescătoare ale coeficientului de conjugare al grupei conjugate cu dubla legătură. Cu cât este mai mare acest coeficient de conjugare cu atât este mai mare reactivitatea monomerului.

Teoria reactivității radicalice ideale este aplicabilă în special la hidrocarburi. Pentru molecule conținînd heteroatomi, este necesar să se ia în considerare încă două împrejurări. Atomii de halogen, azot, oxigen, sulf, etc. sînt mai electronegativi decât cei de hidrogen și carbon. Din acest motiv înlocuirea hidrogenului cu un heteroatom provoacă deplasarea sarcinii legăturilor  $\pi$  în domeniul heteroatomului, în virtutea unui efect inductiv. Aceasta modifică câmpul efectiv în care se mișcă  $\pi$ -electronii. Pe de altă parte, heteroatomii conțin perechi electronice neparticipante capabile în condiții determinate să participe la formarea legăturilor chimice împreună cu  $p$ -electronii legăturii scurte și radicalii liberi (*efect mezoimer*). Influența acestor factori asupra energiei de activare se cunoaște sub numele de „*efect polar*”. Dacă substituenții heteroatomici conțin legături scurte, de tipul  $C=O$ ,  $C\equiv N$ , se impune luarea în considerare și a *efectului de conjugare*.

M. Evans și colab. [131, 132] au cercetat influența efectului inductiv asupra energiei de activare a creșterii lanțului în polimerizarea radicalică, bazat pe teoria electrostatică formulată de H. Eyring [133]. În molecula etenei fiecare atom de carbon prezintă aceeași încărcare a electronilor  $\pi$ . Dacă în această moleculă se introduce un substituent mai electronegativ X, atunci atomul de carbon cel mai apropiat, capătă o sarcină negativă suplimentară a electronilor  $\pi - e_M$ , iar cel mai îndepărtat un exces pozitiv,  $+ e_M$ . O sarcină pozitivă suplimentară, datorită deplasării electronilor



obține și atomul de carbon aparținând unui radical ( $+e_R$ ). Prin apropierea sa de monomer:



se creează o respingere suplimentară, determinând creșterea energiei de activare, în starea de tranziție. S-a arătat [70] că prin apropierea unui atom de extremitatea negativă a dipolului moleculei, se produce o respingere mai puternică decât prin apropierea de o particulă nedipolică. Un efect invers este de așteptat atunci când atomul se apropie de capătul pozitiv al dipolului. Studiul influenței polarității moleculei asupra energiei de activare ale unor reacții heterogene între atomi și radicali, a dovedit că polarizarea moleculei scade energia de activare, atunci când atomul sau radicalul reacționează cu capătul pozitiv al dipolului [70].

Legătura dintre electronegativitatea atomului cu electronul neîmperecheat și energia de activare a reacțiilor radicalice la care acesta ia parte, a fost stabilită în lucrările lui H. P r i t c h a r d [134, 135]. S-au considerat patru reacții caracterizate prin efect termic nul ( $\pm 1$  Kcal/mol), comparându-se energiile de activare și electronegativitatea X:

|  | E Kcal/mol | X, eV |         |
|--|------------|-------|---------|
| $\dot{Cl} + H-CH_3 \rightarrow HCl + \dot{CH}_3$     | 3,9        | 9,5   | [2-149] |
| $\dot{H} + H-CH_3 \rightarrow H_2 + \dot{CH}_3$      | 10,0       | 7,2   | [2-150] |
| $\dot{CF}_3 + H-CH_3 \rightarrow CF_3H + \dot{CH}_3$ | 10,3       | >6    | [2-151] |
| $\dot{CH}_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{CH}_3$  | 13         | 6     | [2-152] |

Se constată că ridicarea electronegativității radicalului este însoțită de scăderea energiei de activare. Pentru a explica acest efect, s-a presupus [138] că pe măsura creșterii electronegativității radicalului, scade respingerea la apropierea particulelor, energia de conjugare în starea de tranziție, devenind neglijabilă. Reacțiile [2-149]—[2-152] fiind termoneutrale, energiile de activare atât în sens direct cât și invers vor fi egale, deci:

|   | E Kcal/mol |         |
|---|------------|---------|
| $\dot{CH}_3 + H-Cl \rightarrow CH_4 + \dot{Cl}$     | ~ 3,9      | [2-153] |
| $\dot{CH}_3 + H-H \rightarrow CH_4 + \dot{H}$       | 10         | [2-154] |
| $\dot{CH}_3 + H-CF_3 \rightarrow CH_4 + \dot{CF}_3$ | ~ 10,3     | [2-155] |
| $\dot{CH}_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{CH}_3$ | ~ 13       | [2-156] |

În seria [2-153]—[2-156] radicalul atacant este același, iar diferența dintre energiile de activare trebuie legată de polaritatea diferită H—R, care în reacțiile [2-153]—[2-156] are aceeași valoare cu electronegativitatea radicalului în sistemul [2-149]—[2-152].



Deci în general dacă doi atomi A și B de electronegativitate apropiată generează o moleculă biatomică A—B, energia acesteia este aproximativ egală cu semisuma energiilor de legătură ale moleculelor A—A și B—B [136]. Dacă electronegativitățile A și B diferă, energia legăturii A—B este întotdeauna mai mare, în valoare absolută, decât cea calculată ca mai sus; diferența între aceste valori crește odată cu creșterea diferenței electronegativității A, B. Astfel deplasarea norului electronic în molecula A—B spre domeniul atomului mai electronegativ, favorizează legături mai rezistente decât în cazul unei densități electronice uniforme.

Aplicînd această teorie studiului stării de tranziție (luînd drept exemplu reacția dintre radicalul metil și etenă) [2—147] se ajunge la concluzia că scăderea nivelului energetic al acesteia, determinată de efecte polare nu coboară obligatoriu nivelele stărilor inițială și finală. Deci introducerea substituienților heteroatomici în radicalul metil sau etenă produce scăderea energiei de activare, contrar regulii stabilite la influența efectului de conjugare cînd s-a făcut abstracție de influențe polare. Această consecință devine deosebit de importantă atunci cînd substituienții celor două particule reactante modifică diferit electronegativitatea atomului de carbon din radicalul cvasialilic.

### 2.5.2. Capacitatea de homopolimerizare radicalică a monomerilor

În genere se apreciază că reactivitatea monomerului influențează pe de o parte viteza *homopolimerizării radicalice* [137—142], iar pe de altă parte microstructura lanțurilor macromoleculare obținute [143], deci etapele principale în care intervine acest factor sînt inițierea și creșterea lanțului.

Condiția de bază pentru realizarea *homopolimerizării vinilice* este aceea ca monomerii supuși reacției să fie apți pentru adiția la radicali liberi, capabili să regenereze specii active de același tip [49].

S-a constatat că influențe predominante asupra vitezei homopolimerizării radicalice exercită activitatea radicalului, confirmată experimental prin cercetarea seriei de monomeri: butadienă < stiren < metacrilat de metil < acrilat de metil < acetat de vinil [144], la care se adaugă totuși reactivitatea monomerilor atît de diferiți ca structură chimică, (determinată de efectul steric, polaritate, conjugare). S-a impus din acest motiv cercetarea influenței structurii intime a monomerului asupra procesului de polimerizare radicalică, stabilindu-se astfel o serie de concluzii importante pentru conducerea acestuia.

În funcție de *structura centrului activ și reactivitatea sa în homopolimerizarea radicalică*, toți monomerii vinilici pot fi clasificați în trei grupe [144]:

*Prima* — cuprinzînd *etilena și unii derivați alchilici ai acesteia*, în care substituienții sînt separați de grupa metilică printr-un atom de carbon fixat prin legături  $\sigma$  (clorura de alil, alilbenzenul, etc.) și care conține monomeri ce manifestă slabă afinitate pentru radicali, dar care produc în schimb macroradicali în creștere deosebit de reactivi.



A doua include monomeri ca butadienă, stiren și alte combinații de tip aromatic și heterociclic în care grupa vinilică conține substituenți aromatici și duble legături carbon-carbon. Aceștia se caracterizează printr-o activitate importantă a moleculei dar o activitate redusă în radicalul polimer și care se polimerizează ușor pe cale radicalică.

În sfârșit o ultimă categorie se referă la derivații etilenei în care grupa vinilică se conjugă cu un heteroatom (acetat de vinil, N-vinilcarbazol, N-vinilpirolidonă, clorură de vinil, acrilonitril, acrilați, metacrilați, etc.). Ei se caracterizează printr-o înaltă activitate în procesul de polimerizare radicalică și din acest motiv sînt foarte frecvent utilizați pentru acest scop.

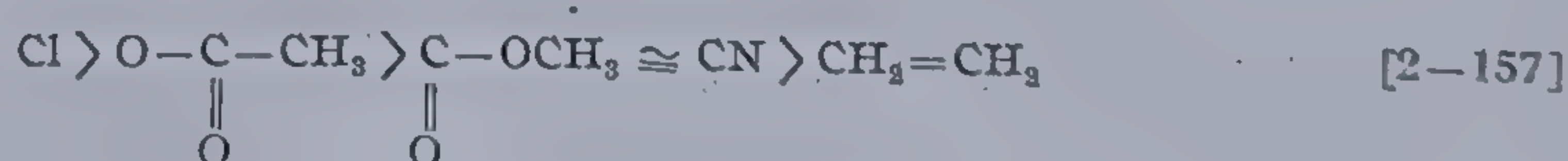
Tabela 63

Valorile absolute ale constantei vitezei de creștere și întrerupere în funcție de efectul de conjugare [143]

| Monomerul           | Constanta vitezei $l. \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |       |                      |      |
|---------------------|--|-------|----------------------|------|
|                     | $k_2^*$  |       | $k_3 \times 10^{**}$ |      |
|                     | 30°C   | 60°C  | 30°C                 | 60°C |
| Acrilat de metil    | 720  | 2090  | 0,22                 | 0,47 |
| Metacrilat de metil | 350  | 705   | 1,5                  | 1,8  |
| Acrilonitril        | —  | 1960  | —                    | 60   |
| Metacrilonitril     | 29   | 184   | 1,1                  | 2,3  |
| Acetat de vinil     | 990  | 2300  | 2,0                  | 2,9  |
| Clorură de vinil    | 6800   | 12300 | 1200                 | 2300 |

\*) $k_2$  — Constanta vitezei de creștere; \*\*) $k_3$  — Constanta vitezei de întrerupere

În tabela 63 se pot urmări vitezele de creștere în reacția de polimerizare la o serie de monomeri, comparativ cu etilena. Ordinea vitezelor, în funcție de substituent este în acest caz următoarea:



determinată în principal de energia de conjugare a substituentului cu dubla legătură a monomerului.


Urmărind la o serie de monomeri, care prezintă un important efect de conjugare, energia de stabilizare prin rezonanță a radicalului de către un substituent conjugat, comparativ cu cea a monomerului, rezultă că prima este mai mare (Tabela 64).

Pentru trei dintre cei patru monomeri discutați în tabela 64 — acrilat de metil, stiren, butadienă, stabilizarea prin rezonanță a radicalilor corespunde structurilor [2-158], [2-159], [2-160] [143], formate prin conjugarea

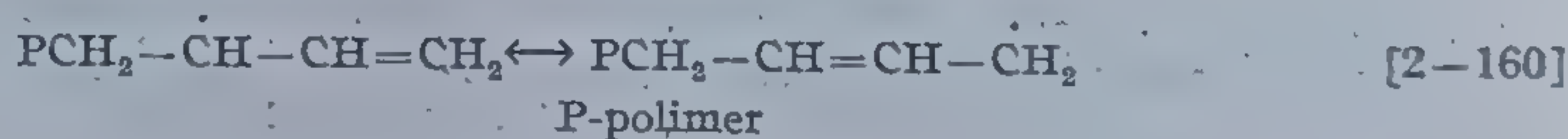
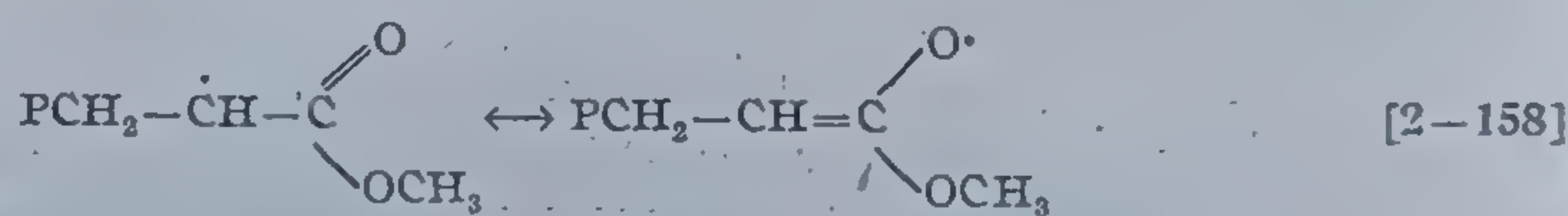


Tabela 64

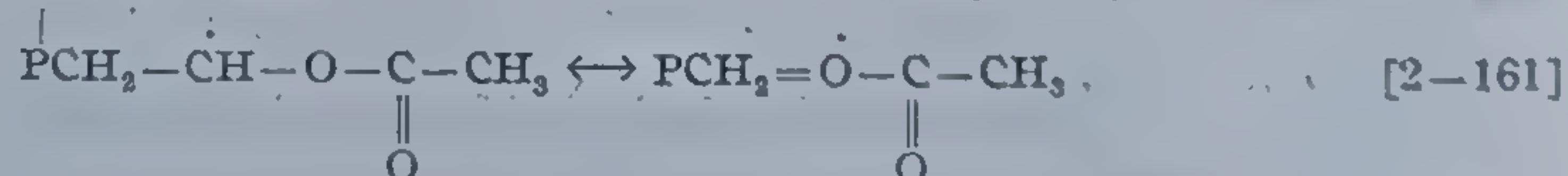
Energile de stabilizare prin rezonanță a monomerilor și radicalilor corespunzători în polimerizarea radicalică [143]

| Monomerul           | Substituentul conjugat  | Valoarea relativă $k_1$ , la 60°C | Energia de stabilizare prin rezonanță Kcal/mol |         |
|---------------------|---|-----------------------------------|--|---------|
|                     |   |                                   | Legătură dublă                                 | Radical |
| Acetat de vinil     | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$     | 23,0                              | 1,7  | 4       |
| Metacrilat de metil | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$     | 7,05                              | 4,2  | 23      |
| Stiren              |  | 1,45                              | 4,2  | 24,5    |
| 1,3 butadienă       | $-\text{CH}=\text{CH}_2$  | 1,00                              | 6,0  | 25      |

atomului de carbon care posedă electronul neîmperecheat cu grupe nesaturate adiacente:



La acetatul de vinil radicalul polimer [2-161] nu prezintă o comportare asemănătoare, deoarece atomul de oxigen învecinat nu dispune de capacitatea de a reține opt electroni pe orbitalii mai îndepărtate. În acest caz:



Scăderea constantei  $k_2$ , observată atunci când o grupă metil se substituie în poziția  $\alpha$  a unui monomer olefinic (spre exemplu metacrilat de metil față de acrilatul corespunzător, metacrilonitrilul comparativ cu acrilonitrilul) se atribuie pe de o parte stabilizării prin rezonanță și pe de altă parte prin împiedicările sterice produse la gruparea nou introdusă.

În genere se constată că un monomer mai reactiv conduce la un radical conjugat mai puțin activ și invers.



În afară de tipurile amintite, alte molecule ușor polimerizabile sînt cele ce prezintă mai mult decît o dublă legătură. Din această categorie fac parte monomerii conținînd două grupe vinil de natura diviniilbenzenului, etilen-dimetacrilatului, sau o pereche de duble legături ca butadienă, izopren. În primul caz, polimerizarea conduce de obicei la consumarea unei singure grupe vinil, polimerul conținînd grupări vinilice laterale, capabile de reacții ulterioare. Polimerizarea celui de al doilea grup decurge de obicei prin adiție 1,4 polimerul rezultat conținînd legături nesaturate în lanțul principal.

O problemă interesantă a polimerizării etenelor 1,2 disubstituite o constituie cercetarea reactivităților relative ale izomerilor geometrici. Prin compararea reactivităților relative ale izomerilor *cis* și *trans* s-a constatat că izomerul cel mai nestabil termodinamic nu este și cel mai reactiv așa cum ne-am aștepta. Izomerii *trans* sînt în genere mai reactivi, capabili după părerea unor autori [145] de rezonanță în stare de tranziție [145, 146].

Influența efectelor polare asupra reacțiilor de homopolimerizare s-au cercetat la o serie de monomeri *para* substituiți ai stirenului ce includ: *p*-metoxi, *p*-metil, *p*-fluor, *p*-clor, *p*-brom, *p*-cianostiren [147]. Monomerii stirenului conținînd substituenți cu caracter *electronoacceptor* mai accentuat determină constante globale de reacție mai pronunțate, în explicarea efectului polar luîndu-se în considerare de obicei și structuri ionice în stare de tranziție.

Reactivitatea moleculelor polimerizabile este sensibil influențată de a doua caracteristică proprie și anume de *polaritate*, — definită ca suma efectelor polarizării staționare și capacității de polarizare.

Literatura [144] oferă date care demonstrează rolul deosebit de important al capacității de polarizare pentru polimerizarea radicalică. Astfel în tabela 65 se vede că în etapa de creștere a lanțului, constantele vitezei în seria stirenului 4-substituiți se măresc mai rapid pe măsura creșterii polarității decît cele ale copolimerizării acelorași monomeri cu stirenul. Această com-

Tabela 65

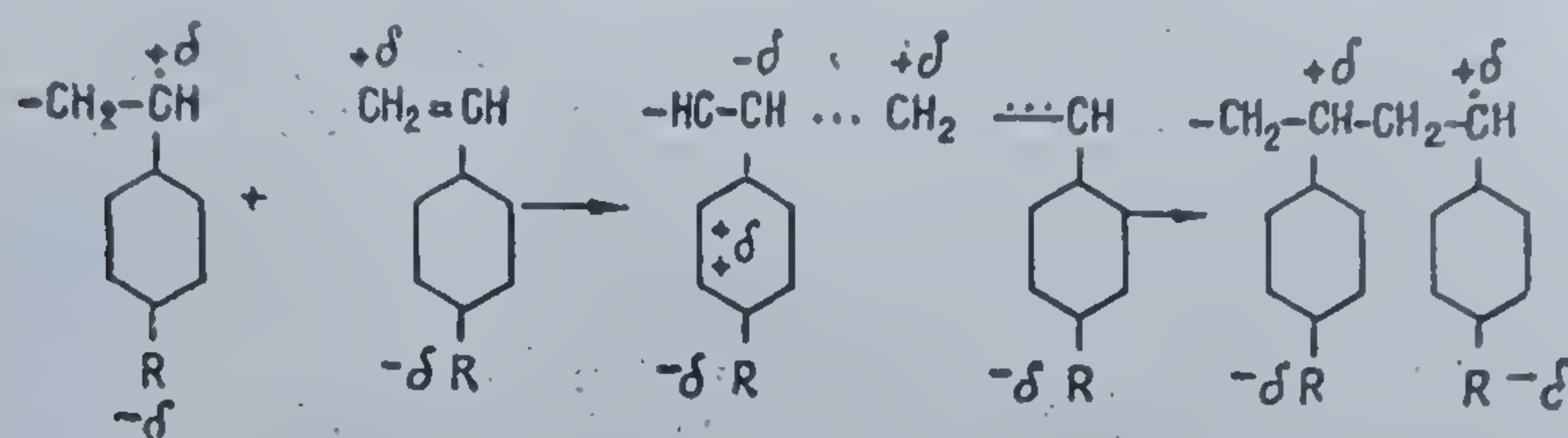
Constantele vitezelor de homopolimerizare a unor monomeri din seria stirenului la 60°C [144]

| Monomeri din seria stirenului 4 X-substituiți în care X: | Constanta vitezei de reacție   |   |  |   |   |
|--|--|---|--|---|---|
|  | Homopolimerizarea globală<br>$10^5/\text{mol}^{0.5} \cdot \text{s} \cdot 10^5$ | Creșterea lanțului<br>$1/\text{mol} \cdot \text{s}$ | Înteruperea lanțului<br>$1/\text{mol} \cdot \text{s} \cdot 10^5$ | Inițierea<br>$\text{s}^{-1} \cdot 10^4$ | Creșterea lanțului în copolimerizare<br>$1/\text{mol} \cdot \text{s}$ |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_2$                                | 5,3  | 71  | 1,3  | 7,2                                     | 111   |
| $\text{OCH}_3$   | 6,4  | 147   | 3,8  | 7,4                                     | 141   |
| H  | 6,0  | 178   | 6,5  | 7,5                                     | 178   |
| F  | 9,7  | 302   | 11,4   | 11,6                                    | 263   |
| Cl   | 11,8   | 432   | 19,6   | 14,5                                    | 330   |
| Br   | 11,8   | 436   | 19,9   | 14,6                                    | 330   |
| I  | 12,4   | 476   | 23,0   | 15,5                                    | 355   |
| CN   | 19,2   | 1037  | 73,2   | 24,9                                    | 562   |
| $\text{NO}_2$  | 23,0   | 1440  | 119  | 30,5                                    | 684   |



portare pare curioasă dacă se ține seama că valori superioare ale sarcinii pozitive aparținând grupei vinilice determină mărirea respingerii reciproce dintre radicalul încărcat în această grupă, consecința fiind scăderea energiei de activare în etapa de propagare. Datele experimentale, contrazic însă această concluzie.

Plecând de la ideea că în starea de tranziție se produce o asemenea redistribuire a *densității electronice* în *cuplul reactant radical: monomer*, aflat într-o situație energetică mai convenabilă decât cea inițială, procesul poate fi reprezentat prin:



[2-162]

Excepție de la această regulă fac monomerii cu substituenți de tip  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Datele experimentale privind viteza polimerizării lor sînt mai coborîte, iar cele calculate, mai mari ca ale stirenului. Din acest motiv este necesară acceptarea ideii de *autofrînare* a procesului de polimerizare a monomerilor conținînd acest tip de substituenți.

Interacțiunea radicalului cu electronii  $\pi$  ai grupei vinilice aparținînd monomerului se produce prin trecerea acestora în stare activă, analog cu excitarea sistemului electronic al dublei legături în condițiile iradierii cu radiații ultraviolete a moleculei de monomer. Cu cît este mai puternică interacțiunea substituentului aromatic sau heterociclic cu grupa vinilică cu atît molecula trece mai ușor în stare excitată sub acțiunea cuantelor lumincase. Banda caracteristică de absorbție se va deplasa în acest caz spre domeniul lungimilor de undă mai mari, deci, energiile trecerilor electronice vor fi mai mici, rezultînd că ele variază simbatice cu energiile de activare ale reacțiilor de polimerizare ale radicalului cu grupele vinilice ale monomerului. (Tabela 66.) Fac excepție de la aceasta 4-amino și 4-metoxistirenul.

Întrucît energiile trecerilor electronice sînt legate de capacitatea de polarizare a moleculelor monomere prin dependențe inverse rezultă concluzia că în starea de tranziție afinitatea moleculei monomerului pentru macro-radicalul în creștere, respectiv activitatea în homopolimerizare este determinată tocmai de capacitatea de polarizare.

În unele cazuri, (2-vinilnaftalină, acenaftilenul, ș.a.) legea dependenței simbatice a energiilor de activare ale polimerizării de energiile trecerilor electronice nu este valabilă, ceea ce se explică prin faptul că între capacitatea de polarizare a moleculei monomere și cea a centrului activ nu există



Caracteristicile spectrale și activitatea monomerilor stirenici în procesul de homopolimerizare [144]

| Caracteristica   | 4-amino-<br>stiren | 4-metoxi-<br>stiren | Stiren | 4-metil<br>stiren | 2, 4, 5 tri-<br>metilstiren | 4-fluor<br>stiren | 4-clor<br>stiren | 4-brom-<br>stiren | 4-cian<br>stiren | 4-nitro-<br>stiren |
|--|--------------------|---------------------|--------|-------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------|
| Energia de trecere electro-<br>nică exprimată în maximul<br>benzii roșii de absorbție,<br>erg $\times 10^{16}$ | 7026               | 7556                | 7986   | 7921              | 7829                        | 8217              | 7859             | 7738              | 7674             | 6623               |
| Energia de activare a creș-<br>terii lanțului în homopoli-<br>merizare, cal/mol                                | —                  | 7860                | 7250   | —                 | —                           | 7110              | 6730             | 6720              | 5810             | 5470               |
| Energia de activare a creș-<br>terii lanțului în copolimeri-<br>zarea cu stirenul, cal/mol                     | —                  | 7670                | 7250   | —                 | —                           | 7150              | 6890             | 6880              | 6260             | 6020               |
| Constanta Hammet   | -0,66              | -0,268              | 0,0    | 0,017             | —                           | 0,062             | 0,227            | 0,232             | 0,268            | 0,778              |



Tabela 67

Caracteristicile spectroale ale monomerilor și activitatea acestora în procesul de homopolimerizare [144]

| Monomer, polimer             | Puterea oscilatorului | Lungimea de undă efectivă a benzii roșii de absorbție $\mu$ | Capacitatea de polarizare a centrului de reacție $\epsilon \cdot 10^{-6}$ | Constanta de polimerizare, la 70°, $[M] \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^4$ |
|------------------------------|-----------------------|---|---|---|
| Acenaftilen                  | 0,22                  | 317   | 0,45  | 6,4   |
| Poliacenaftilen              | 0,18                  | 298   | 1,35  | 9,1   |
| Poli(1-polinil naftalină)    | 0,80                  | 220   | —   | —   |
| Stiren                       | 0,20                  | 251   | 1,72  | 9,4   |
| Polistiren                   | 0,001                 | 200   | —   | —   |
| 2-vinilnaftalină             | 1,50                  | 242   | 2,78  | 18,0  |
| Poli(2-vinil naftalină)      | 1,10                  | 219   | —   | —   |
| 4-vinildifenil               | 0,73                  | 279   | 3,16  | 24,8  |
| Poli(4-vinildifenil)         | 0,37                  | 260   | —   | —   |
| 4-vinil 4-metildifenil       | 0,82                  | 281   | 3,42  | 29,4  |
| Poli(4-vinil 4-metildifenil) | 0,44                  | 261   | —   | —   |

o dependență directă. Din datele tabelii 67 rezultă că activitatea monomerilor în homopolimerizare crește pe măsura creșterii capacității de polarizare a centrului activ corespunzător.

Capacitatea de polarizare determină deci esențial influența moleculei monomerului asupra parametrilor cinetici principali ai procesului de polimerizare.

În sfârșit, se cere relevată influența factorului steric, impus de dimensiunile substituenților prezenți în molecula monomerului, asupra capacității lor de homopolimerizare. S-au cercetat în acest caz diferite serii de monomeri, conținând substituenți de dimensiuni variabile. Astfel, cercetând corelația dintre entalpia de activare a polimerizării ( $\Delta H$  Kcal/mol) și constanta vitezei de inițiere a acestui proces, în seria metacrilat de metil, acrilat de metil, etil, *n*- și *i*-butil, terțiar butil și octil, se obțin rezultatele din tabela 68 [148], care dovedesc puternica frînare sterică a polimerizării, în faza de inițiere, pe măsura măririi volumului substituentului. Asemenea efecte se observă și în etapa de creștere și câteva rezultate privind modificarea valorii constantei de viteză pe măsura creșterii dimensiunilor substituentului rezultă din tabela 69 [49]. Diferiți monomeri din seria stirenului se dispun din acest punct de vedere în următoarea ordine [149]:

Trimetilalilmetan > Stiren > Trimetilvinilmetan > Trifenilalilmetan [2—163]

Dacă ne referim la olefinele substituite prezentate în tabela 69, atacul radicalic asupra monomerului se produce aproape exclusiv prin participarea grupei  $\text{CH}_2$ , rezultând astfel un nou radical care se stabilizează prin intermediul substituenților, predominant, pe calea adărierii cap-coadă.

Numeroși monomeri, deși susceptibili să atace radicalii liberi, nu polimerizează deoarece constanta vitezei de creștere este zero. Există în literatură



Tabela. 68

Dependența vitezei de inițiere a polimerizării radicalice de dimensiunile substituenților din monomer [148]

| Temperatura<br>°C | [Inițiator]·10 <sup>3</sup><br>mol/l | $k_i$<br>l/mol·s   | $H$<br>Kcal/mol |
|-------------------|--------------------------------------|--|-----------------|
| 50<br>60<br>70    | 1,653<br>0,4132<br>0,1653            | Metacrilat de metil<br>0,968±0,044<br>0,281±0,051<br>0,431±0,113         | 18,87±0,36      |
| 45<br>50<br>60    | 0,348<br>0,348<br>0,348              | Acrilat de metil<br>2,378±0,213<br>2,568±0,101<br>6,907±0,256            | 17,2 ±0,61      |
| 50<br>60<br>70    | 0,3097<br>0,3097<br>0,0619           | Acrilat de etil<br>3,783±0,172<br>8,067±0,120<br>17,018±0,320            | 15,83±0,78      |
| 50<br>60<br>70    | 0,3097<br>0,3097<br>0,0619           | Acrilat de <i>n</i> -butil<br>3,213±0,192<br>8,235±0,290<br>19,586±0,400 | 19,17±0,75      |
| 50<br>60<br>70    | 0,8256<br>0,4128<br>0,124            | Acrilat de <i>i</i> -butil<br>2,733±0,202<br>7,186±0,172<br>18,089±0,463 | 20,20±0,86      |
| 50<br>60<br>70    | 0,992<br>0,496<br>0,1653             | Acrilat de terțiar butil<br>1,734±0,175<br>5,031±0,78<br>12,954±0,265    | 21,34±0,59      |
| 50<br>60<br>70    | 0,8256<br>0,4128<br>0,124            | Acrilat de <i>n</i> -octil<br>2,198±0,16<br>7,064±0,36<br>17,993±0,35    | 22,81±0,92      |

Tabela 69

Valorile constantei vitezei de creștere și ale căldurilor de polimerizare pentru cîțiva monomeri [49]

| Monomerul           | $k_p$ , mol·l·s <sup>-1</sup><br>60°C | Căldura de polimerizare<br>Kcal/mol |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Stiren              | 176                                   | 16,4                                |
| α-metilstiren       | —                                     | 9,0                                 |
| Acrilat de metil    | 2090                                  | 18,7                                |
| Metacrilat de metil | 734                                   | 13,0                                |



numeroase date cu privire la asemenea substanțe, inapte de homopolimerizare, dar utilizabile în schimb cu succes în procesul de copolimerizare, deși reacția bazată pe autocreștere este imposibilă. Copolimerizarea poate fi ea însăși extinsă pe această cale, incorporând în copolimer substanțe considerate în genere nepolimerizabile de natura  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  etc.

În afară de cele expuse pînă acum este interesantă polimerizarea unor monomeri neobișnuiți cum ar fi *p*-xilenul și derivații săi [150]. Deși mecanismul polimerizării acestora nu este încă perfect elucidat, se presupune în genere că este de natură radicalică.

Toți factorii enumerați, caracterizînd structura monomerului, influențează nu numai viteza proceselor de homopolimerizare, dar și microstructura catenelor obținute. Studii calitative asupra stereoselectivității reacțiilor de polimerizare radicalică, s-au efectuat cu acilați de izopropil și ciclohexil [151] și cu o serie de esteri vinilici incluzînd acetatul de vinil, mono-, di- și tricloracetat de vinil, trifluoracetat de vinil [152]. Pentru a obține rezultate comparative privind *stereoregularitatea* polimerilor obținuți, aceștia s-au sintetizat la aceeași temperatură ( $60^\circ\text{C}$ ) și prin hidroliză s-au transformat în poli(alcooli de vinil) corespunzători, și au fost supuși apoi unor studii de solubilitate și umflare. Polimerul cu gradul de umflare cel mai redus, s-a caracterizat ca cel mai cristalin, respectiv cu cel mai mare grad de *stereoregularitate* (tabela 69). Rezultatele astfel obținute au fost confirmate de difracția cu raze X.

Diferențele în *stereoregularitatea* compușilor cuprinși în tabela 70 se atribuie *stereoselectivității* reacțiilor de polimerizare, cauzate mai ales de factorul polar [143].

Tabela 70

Influența structurii monomerului asupra tacticității în cazul polimerizării esterilor vinilici [143]

| Monomerul<br>R, în structura:<br>$\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ | $\eta_{\text{sp}}/c$<br>dl/g | Gradul de umflare<br>la $70^\circ\text{C}$ |
|--|------------------------------|--|
| $\text{CH}_3$  | 4,9                          |  |
| $\text{CH}_2\text{Cl}$   | 1,5                          | 21   |
| $\text{CHCl}_2$  | 0,9                          | 5  |
| $\text{CCl}_3$   | 0,9                          | 6  |
| $\text{CF}_3$  | 1,2                          | 4  |

### 2.5.3. Particularitățile polimerizării radicalice

Particularitățile polimerizării radicalice decurg pe de o parte din deosebirile constatate între acestea și reacțiile treptate de policondensare, iar pe de altă parte din distincții și unele asemănări cu polimerizarea cationică și anionică.

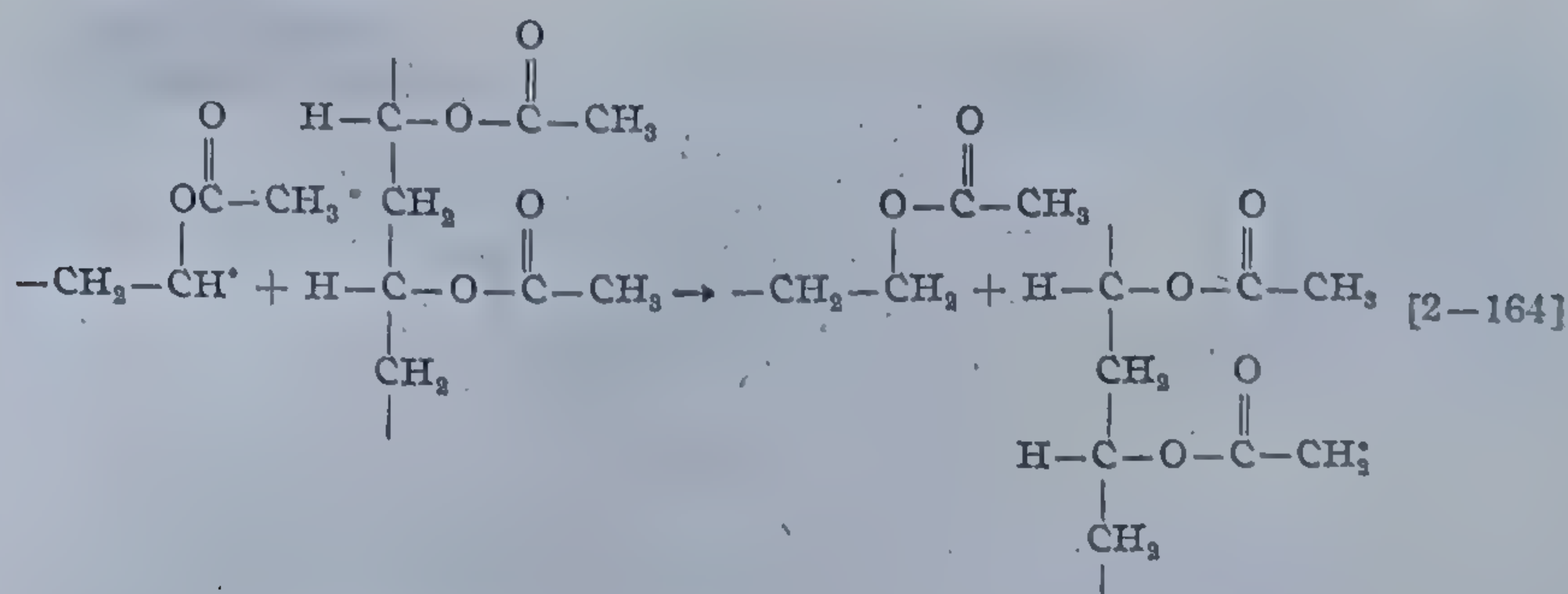
Privind comparativ polimerizarea radicalică și policondensarea se constată că în primul caz, chiar în primele momente, amestecul de reacție constă din monomer nereacționat și polimer cu o masă moleculară ridicată, prin prelungirea procesului neavînd loc continuarea creșterii lungimii lanțului.



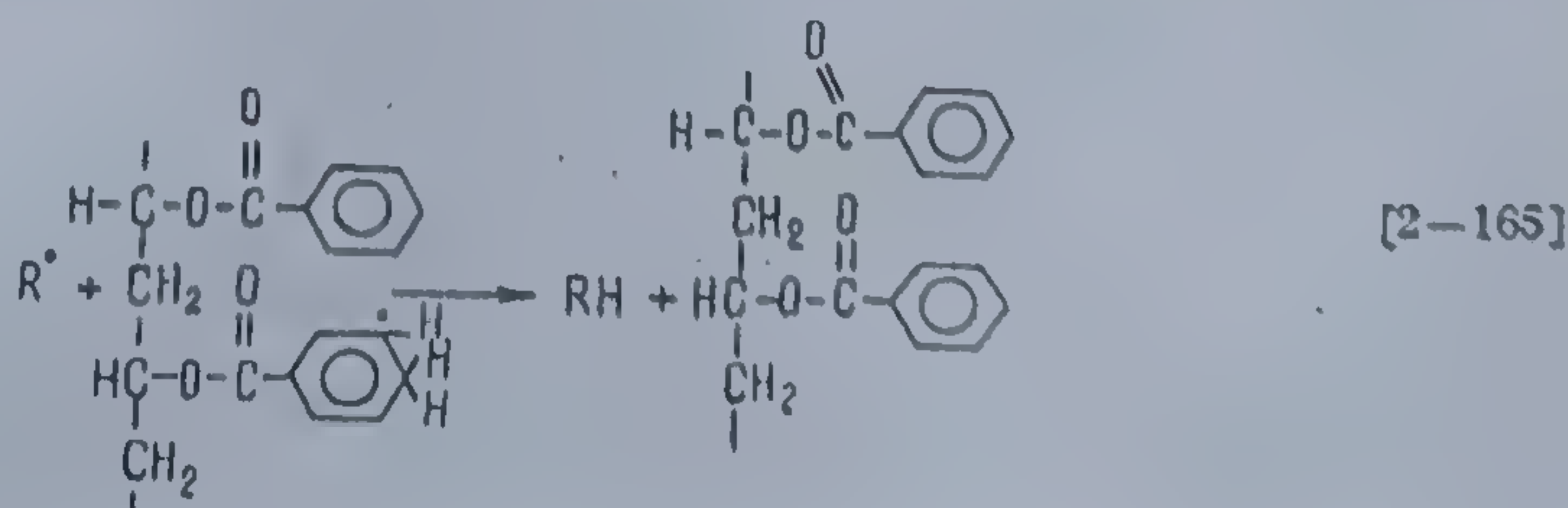
Astfel, o moleculă de poli(metacrilat de metil) odată formată nu-și mai crește progresiv masa moleculară pînă la terminarea reacției.

Condensarea însă a unor reactanți de natura etilenglicolului cu acidul tereftalic sau a hexametilendiaminei cu acid adipic se distinge prin desfășurarea în trepte evoluînd de la parteneri simpli la di-, tri-, tetrameri, etc. pînă la compuși cu mase moleculare ridicate. În acest caz chiar la conversii de 99%, gradul mediu de polimerizare poate atinge valori de abia 100, în mediul de reacție identificîndu-se doar foarte mici cantități de polimer atingînd  $GP = 1000$ . În contrast, la aceeași conversie toți compușii macromoleculari obținuți prin polimerizare radicalică prezintă mase moleculare foarte mari.

Se cunosc însă și excepții de la această regulă. Polimerii vinilici, mai ales cei caracterizați prin structuri „susceptibile” la atacul radicalic, conduc pe seama reacțiilor de transfer de lanț la o creștere a masei moleculare. Asemenea reacții sînt favorizate de temperaturi ridicate cînd legăturile covalente devin mai slabe, iar atomii de hidrogen mai susceptibili la atacul radicalic. Polietilena spre exemplu, la temperaturi superioare celei la care se obține suferă procese intensive de ramificare prin transfer; poli(acetatul de vinil) chiar la temperaturi inferioare prezintă aceeași comportare. Deși toți atomii de hidrogen aparținînd acestui polimer sînt apți pentru transfer, se presupune [153] că favorizați sînt cei provenind din funcțiunea acetat:

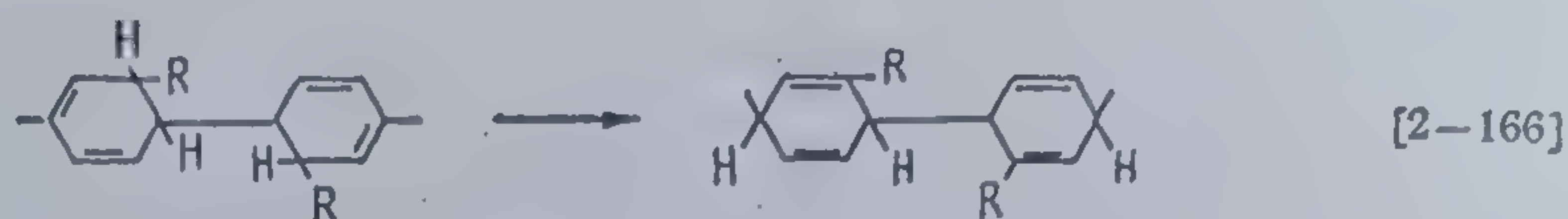


Macroradicalul obținut prin reacția [2-164] poate reacționa în continuare cu molecule de monomer conducînd la lanțuri lungi ramificate. Transformări asemănătoare suferă și benzoatul de vinil, probabil după următorul mecanism:





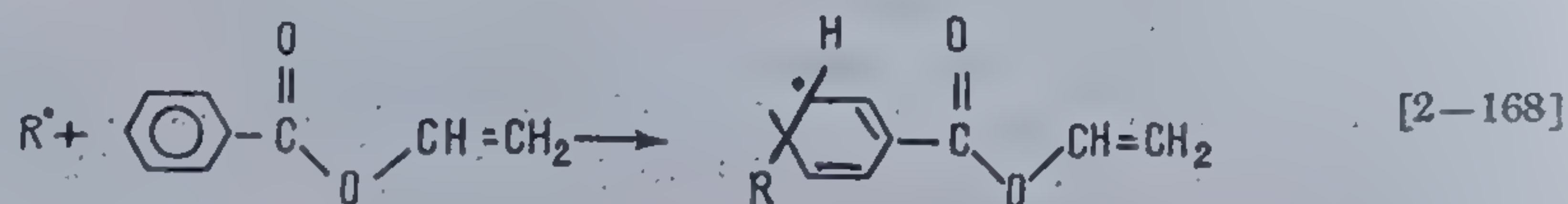
Fiind de natură alilică doi asemenea radicali se pot cupla sau disproporționa:



sau

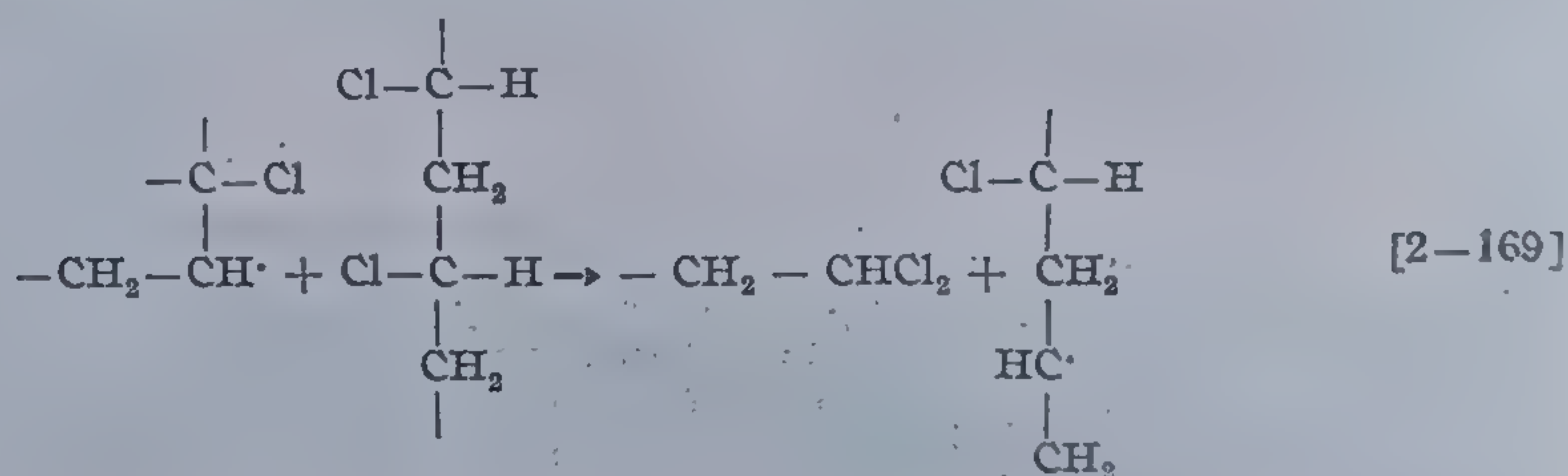


O reacție similară a radicalului  $R'$  în creștere se poate produce în raport cu monomerul:

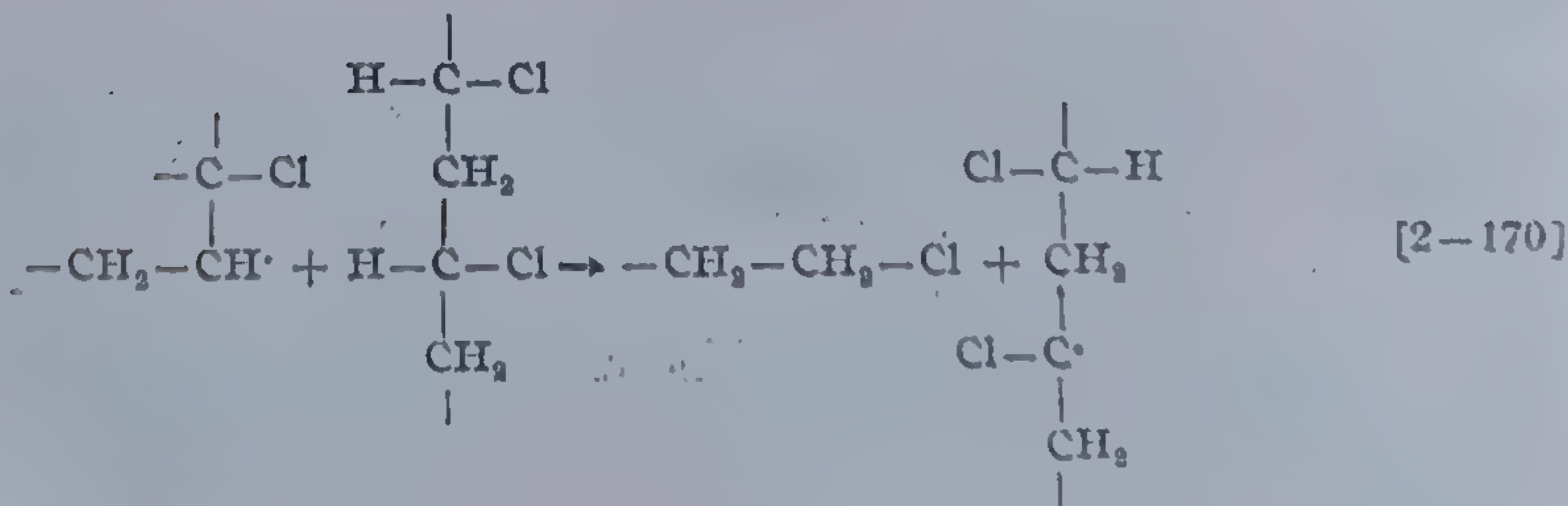


Noul radical format se stabilizează prin rezonanță urmînd reacții de recombinaire sau disproporționare. Rezultatul este frînarea polimerizării și formarea unui polimer puternic ramificat.

Reacții de transfer de catenă se înregistrează și în timpul polimerizării altor monomeri [154, 155] cum este cazul clorurii de vinil, când nu se știe dacă predominantă este smulgerea halogenului sau a hidrogenului terțiar.

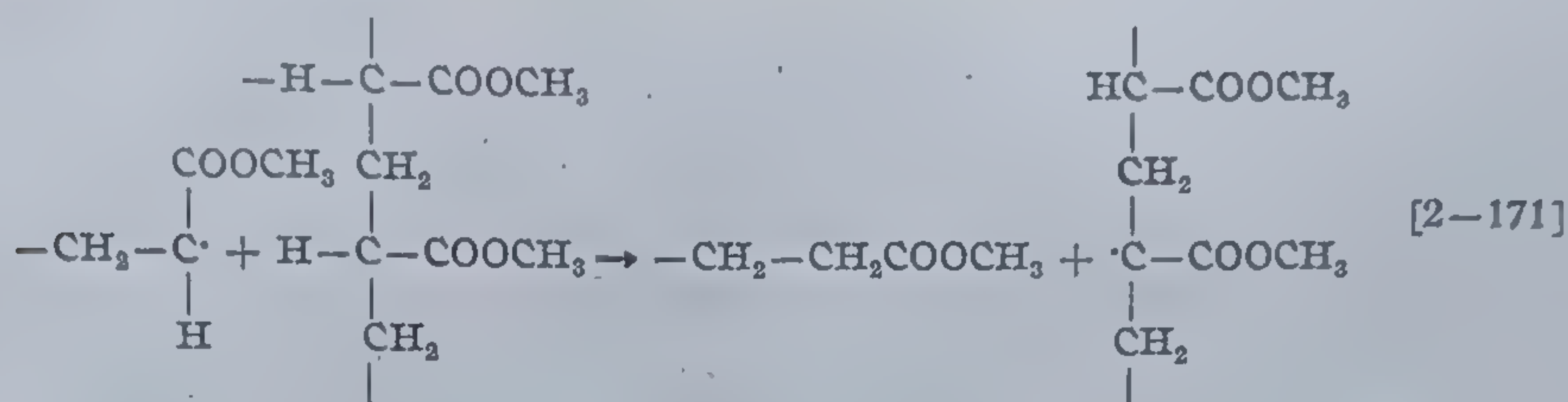


sau





Pare curios că monomerii neconjugați manifestă transfer de lanț către polimerul corespunzător deși radicalii ce intră în competiție se caracterizează prin energie ridicată, la fel cu cei capabili de conjugare, producând radicali de joasă energie. Astfel acilații, mai ales de metil prezintă capacități de transfer către polimerii lor, ajutate de caracteristicile electronacceptoare ale grupelor ester care modifică densitatea electronică a hidrogenului terțiar aparținând polimerului:



Radicalul format poate adăuga la acrilat, furnizând structuri ramificate. Se presupune că efecte asemănătoare au loc și în timpul polimerizării nitrilului acrilic [156].

Comparând polimerizarea radicalică cu cea ionică apar diferențe fundamentale în mecanismele de reacție, chiar atunci când cele două procese se aplică aceluiași monomer. Mai mult, sînt cazuri când se manifestă diferențieri mai pregnante între polimerizarea anionică și cationică, decît între una dintre aceste căi și cea radicalică, studiate la același monomer. Asemenea particularități, determină pe de o parte viteza și modul de inițiere a fiecărui proces de inițiere iar pe de altă parte permite selecția monomerilor celor mai adecvați pentru fiecare tip de reacție (Tabela 71). Pe baza particularităților constatate în comportarea a numeroși monomeri în timpul polimerizării omogene radicalice, anionice și cationice s-au putut formula următoarele concluzii:

În primul rînd grupele finale caracterizînd *promotorii radicalici* în creștere reprezintă specii libere, iar cele de tip anionic sau cationic sînt întotdeauna asociate cu *contraionii* corespunzători. Excepțiile la această regulă sînt foarte rare (spre exemplu este cazul polimerizării în fază solidă).

Reținerea *contraionului* de către capătul *macroionului* în creștere depinde de stabilitatea grupelor ionice finale, de natura chimică a contraionului, de polaritatea mediului, de prezența electroliților. Se pare că formarea perechii intime de *macroioni în creștere*: *contraion*, deci solvatarea ionului are un efect considerabil asupra evoluției reacției de polimerizare, mai ales asupra vitezei globale și de întrerupere, asupra microstructurii lanțurilor.

Reacțiile de polimerizare radicalică, anionică și cationică se diferențiază net în privința mecanismului de întrerupere. Din acest punct de vedere apar apropieri în comportare între polimerizarea radicalică și cationică, mai pregnante decît între cele două tipuri de procese ionice. Reacțiile radicalice și majoritatea celor cationice prezintă două tipuri de cinetică a între-



Tabela 71

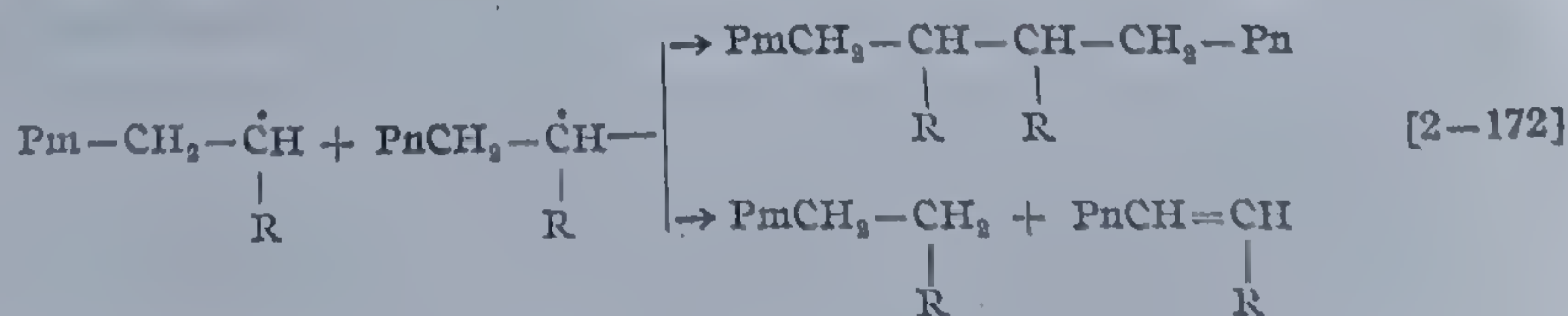
Capacitatea monomerilor olefinici de a polimeriza prin mecanisme radicalice, anionice și cationice [143]

| Monomerul olefinic   | Structura monomerului  | Inițiere omogenă |           |          | Inițiere heterogenă |
|----------------------|--|------------------|-----------|----------|---------------------|
|                      |  | Radicalică       | Cationică | Anionică |                     |
| Etenă                | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  | +                | —         | +        | +                   |
| Propenă              | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$                                | —                | —         | —        | +                   |
| Butenă-1             | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                    | —                | —         | —        | +                   |
| i-butenă             | $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$<br> <br>$\text{CH}_3$           | —                | —         | +        | —                   |
| Butadienă 1,3        | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                      | +                | +         | —        | +                   |
| Izopren              | $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$<br> <br>$\text{CH}_3$ | +                | +         | —        | +                   |
| Stiren               | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$                       | +                | +         | +        | +                   |
| Clorură de vinil     | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$                                  | +                | —         | —        | +                   |
| Clorură de viniliden | $\text{CH}_2=\text{C}-\text{Cl}$<br> <br>$\text{Cl}$               | +                | +         | —        | —                   |
| Fluorură de vinil    | $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  | +                | —         | —        | —                   |
| Tetrafluoretenă      | $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  | +                | —         | —        | +                   |
| Èteri vinilici       | $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  | —                | —         | +        | +                   |
| Esteri vinilici      | $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$  | +                | —         | —        | —                   |
| Esteri acrilici      | $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$  | +                | +         | —        | +                   |
| Esteri metacrilici   | $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOR}$<br> <br>$\text{CH}_3$           | +                | +         | —        | +                   |
| Acrilonitril         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$                                  | +                | +         | —        | +                   |

+, Monomer capabil să polimerizeze pînă la mase moleculare mari;

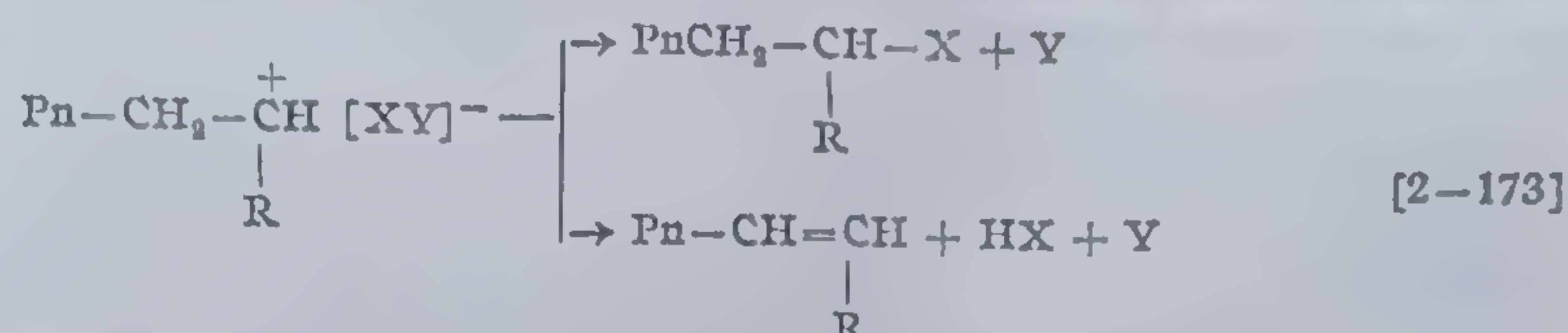
—, Nu apare reacția de polimerizare sau rezultă polimeri cu masă moleculară mică, oligomeri

ruperii lanțului: *recombinarea și disproporționarea*. În cazul radicalic acestea implică întotdeauna două particule în creștere:

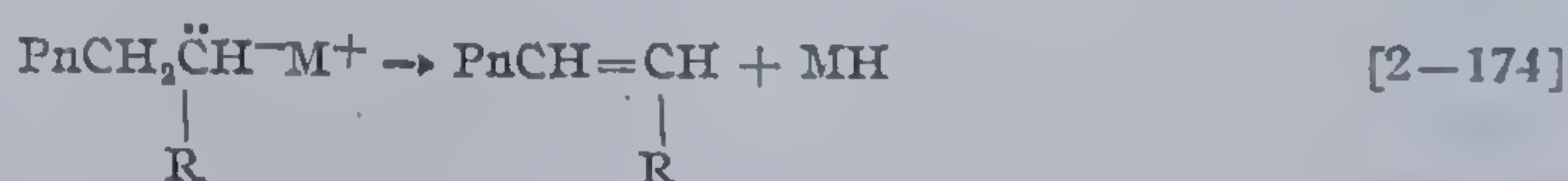




În cazul cationilor recombinația și disproporționarea se produc de obicei între grupa finală a particulei în creștere și contraionul aceleiași particule active:



Majoritatea reacțiilor anionice și câteva procese cationice prezintă particularitatea de a nu manifesta stadiul întreruperii, bineînțeles exceptând reacția *grupelor finale carbanionice* sau de *tip carbonium* cu solvenți activi sau cu impuritățile care apar oricum, în toate procesele de polimerizare. Asemenea reacții lipsite de stadiul întreruperii generează așa-numiți *polimeri vii* (crescători). Nu se poate însă generaliza că toate polimerizările anionice generează asemenea polimeri căci uneori este posibilă totuși întreruperea prin disproporționare, conform reacției:



Un alt punct de asemănare între polimerizarea radicalică și cea cationică este că în ambele cazuri reacția de transfer prezintă mare importanță, în timp ce în polimerizarea anionică această reacție este de mică însemnătate.

În sfârșit, o ultimă caracteristică ce distinge polimerizarea radicalică de cea ionică este *tipul bimolecular* al întreruperii în primul caz. Participarea a două particule macroradicalice la îndeplinirea ultimului stadiu al polimerizării implică reducerea sensibilă a particulelor active și în același timp necesitatea menținerii în mediul de reacție cel puțin a unei concentrații de  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  moli/radicali. În polimerizările anionice sau cationice nu există niciodată tendința ca două lanțuri ionice cu încărcare identică să reacționeze, ceea ce dă posibilitatea atingerii unor valori mult mai mari ale concentrației particulelor crescătoare, fără ca dimensiunile lanțurilor finale să fie afectate. Din acest motiv, la polimerizarea omogenă concentrația *carbanionilor* sau ionilor *carboniu* aparținând catenelor crescătoare poate atinge ușor valori de  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  moli, asigurând viteze de reacție de  $10^4$ — $10^5$  ori mai mari decât reacțiile radicalice ale aceluiași monomer, energiile de activare ale propagării fiind comparabile.

O particularitate de importanță practică ce delimitează reacțiile de polimerizare radicalică de cele ionice, constă în gama largă a metodelor fizice apte de a fi utilizate pentru inițierea și conducerea polimerizării radicalice. Acestea pot fi realizate cu bune rezultate în fază gazoasă, solidă sau lichidă, pentru ultima cale cunoscându-se *procedeele bloc, soluție, precipitare, suspensie și emulsie*. Fiecare din aceste tehnici prezintă caracteristici proprii, avantaje și dezavantaje.

Reacțiile de polimerizare ionică se limitează aproape în întregime la metodele în soluție sau bloc și doar în ultimul timp s-au înregistrat realizări în stare cristalină și în fază solidă.



## 2.5.4. Reacția de inițiere

Literatura de specialitate cunoaște o diversitate de metode și sisteme de inițiere a polimerizării radicalice, dintre care unele devenite clasice, aplicate în practica curentă, iar altele noi. Au apărut astfel recent, numeroase studii asupra polimerizării radicalice a monomerilor vinilici conținând peroxizi metalici [157], derivați alchil-metalici [158], carbonili metalici [159], metale de tranziție [160], halogenuri ale metalelor de tranziție [161], chelați metalici [162] etc.

Majoritatea inițiatorilor uzuali, ca peroxidul de benzoil sau azobisisobutironitrilul, care produc radicali activi, nu sînt discriminatorii în comportarea lor față de diferiți monomeri producînd polimerizarea acestora cu viteze comparabile. Inițierea selectivă a polimerizării radicalice este un fenomen nou, cercetat mai ales în Anglia și Japonia și realizat în principal cu chelați metalici [163].

Pornind de la modalitatea formării centrelor active ale polimerizării radicalice, reacțiile de inițiere se pot grupa în cîteva tipuri reprezentative ca: *termopolimerizarea, fotopolimerizarea, polimerizarea sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie, polimerizarea în plasmă rece, mecano-chimică sau a inițiatorilor chimici obținuți prin diferite metode.* Ca un caz particular se conturează *polimerizarea selectivă.*

## 2.5.4.1. Termopolimerizarea

Polimerizarea termică se realizează prin încălzirea monomerilor nesaturați, fără adăugarea vreunui agent inițiator. În acest caz, promotorii lanțului macromolecular trebuie să apară prin scindarea termică a monomerului

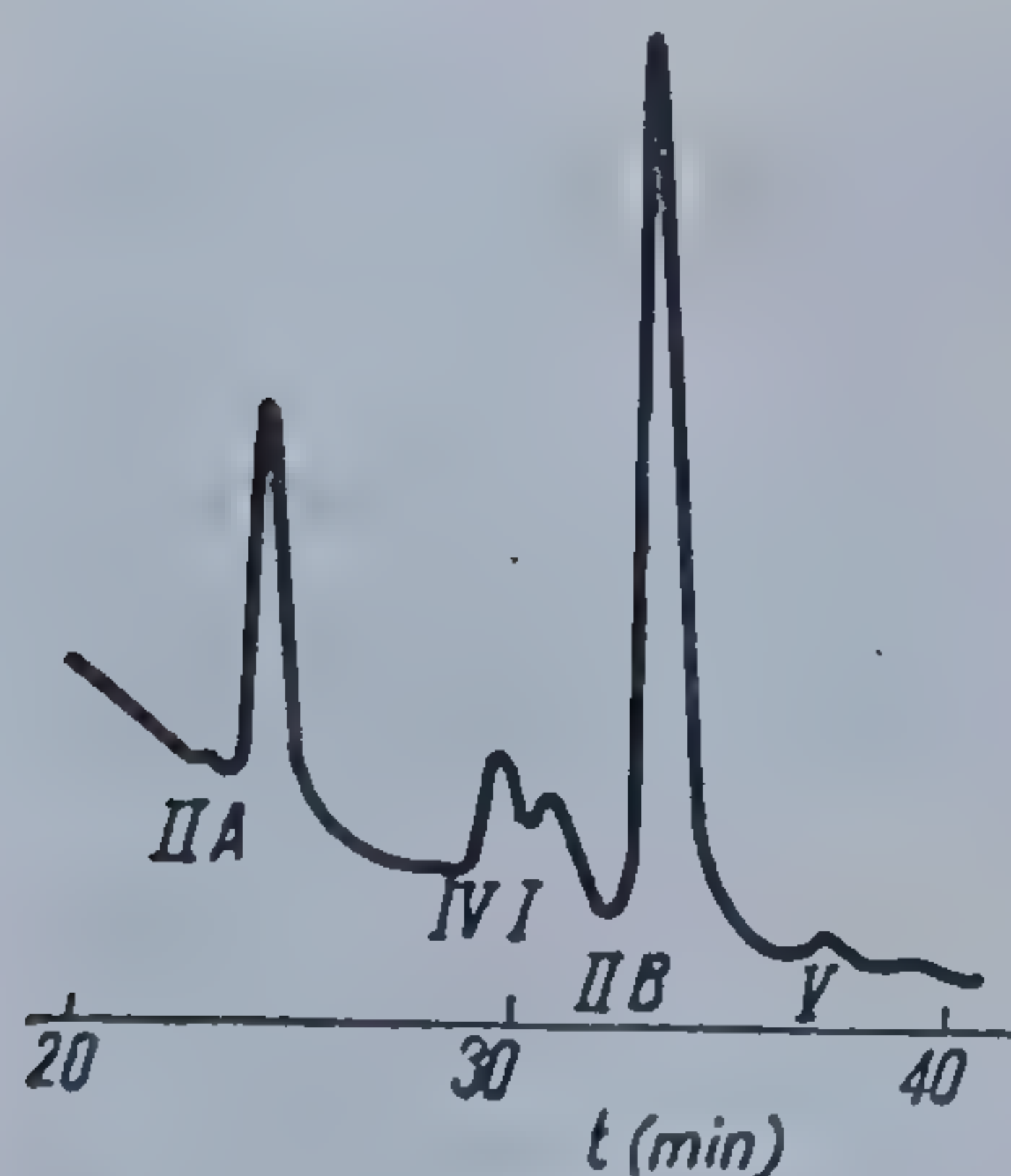


Fig. 57 Polimerizarea termică a stirenului: cromatograma în gaz a fracțiunii dimere (coloană QF-1, la 140°C):

I) 1-feniltetralină; II A) *cis* 1,2-difenilciclobutan; II B) *trans*-1,2-difenilciclobutan; IV) 1,3-difenilbutilen; V) 1-fenil-1,2-dihidronaftalen [164]

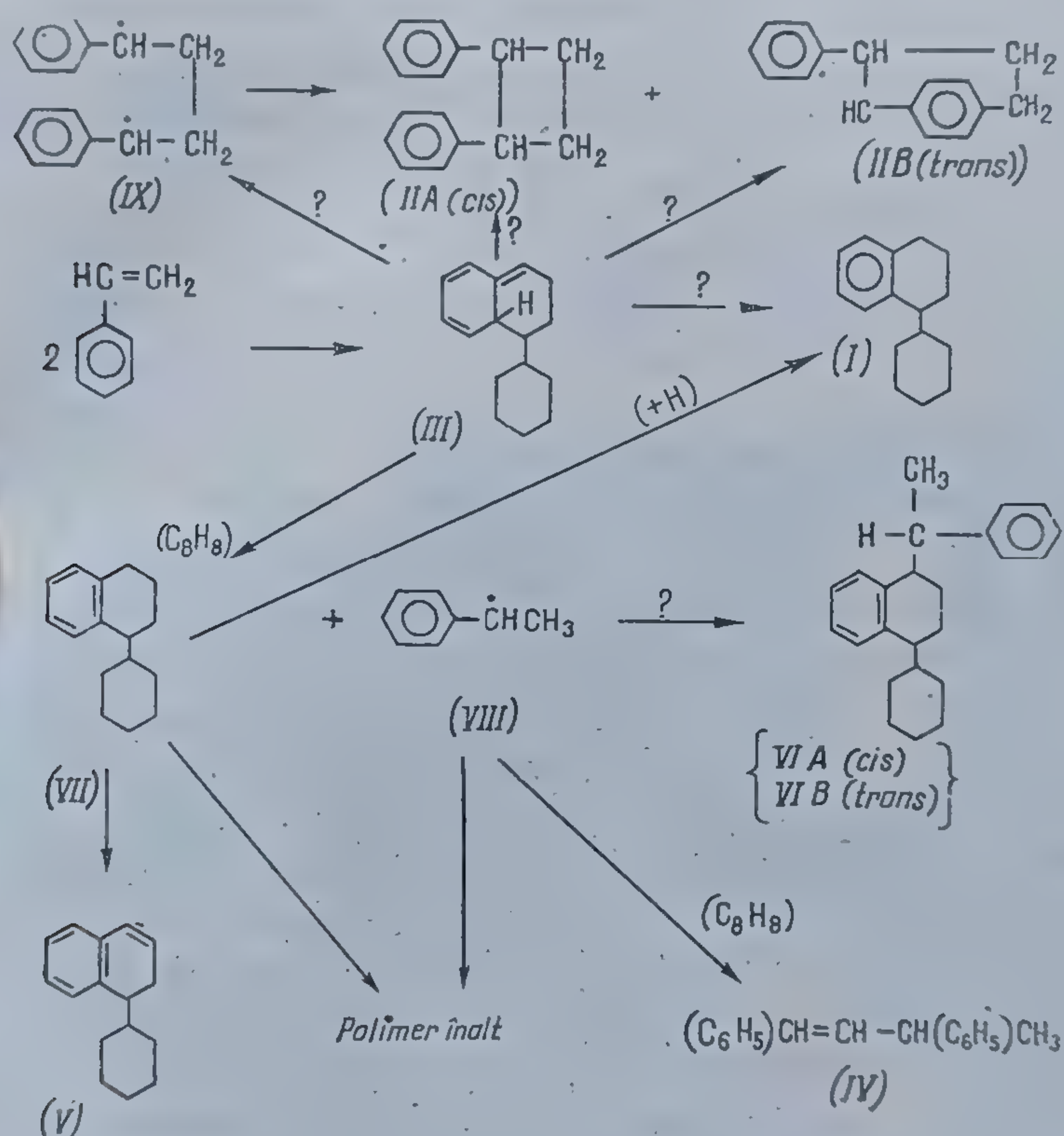
în radicali. Există foarte puține date privitoare la acest tip de inițiere, din cauza vitezei mici și a sensibilității apreciabile față de impurități (urme de substanțe cu caracter peroxidic, oxigen atmosferic) care pot masca inițierea pur termică. Date reproductibile s-au obținut doar pentru polimerizarea termică a stirenului, dar nici în acest caz mecanismul nu este pe deplin elucidat. S-a presupus că inițierea termică se produce prin formarea biradicalilor într-o reacție bimoleculară.

O schemă recentă este propusă de către W. G. Brown [164]. El pleacă de la datele lui K. F. Müller [165] care arată că polimerizarea termică a stirenului la 130°C dă o fracțiune dimeră, constînd din 1-feniltetralină (I) (70%) și 1,2-ciclobutan de configurație nespecificată (*cis* II A sau II B) (15%). F. R. Mayo a observat de asemenea formarea compusului (I) la încălzirea stirenului în prezența iodului, explicată de el



printr-un rearanjament de tip Diels-Alder sub forma unui dimer (III). Aceleași rezultate le obțin R. M. Dodson și A. G. Zielka [168].

În polimerizarea pur termică W. G. Brown [169] identifică compusul (I) doar în cantități neînsemnate. Într-un studiu ulterior [164], având la bază fracționarea polistirenului sintetizat termic și identificarea fracțiunilor pe cale cromatografică (Fig. 57), autorul ajunge la concluzia că de fapt (I) nu este așa cum s-a crezut mult timp componentă principală a polimerizării stirenului la temperatura de 130°C. El propune, în concordanță cu rezultatele din figura 57 următoarea schemă:



Schema reacțiilor termice ale stirenului [164]

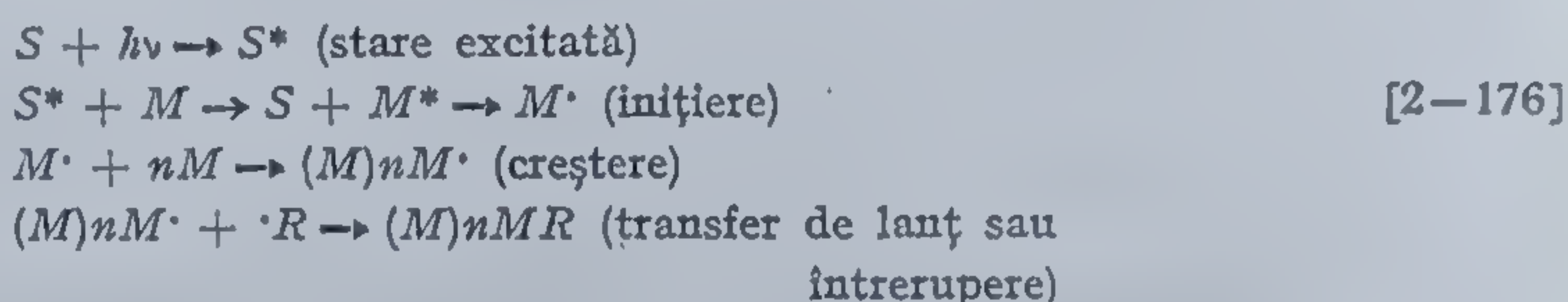
Această reprezentare admite ca și cea a lui Mayo, formarea unui produs de condensare de tip Diels-Alder (III), capabil să reacționeze cu o nouă moleculă de stiren, dând derivații VI și VII. Se consideră că (III) poate genera în aceeași măsură II A și III B sau favoriza închiderea ciclului prin intermediul biradicalului IX. Această schemă se bazează pe date experimentale și este confirmată de calcule energetice, deși mai conține numeroase semne de întrebare.



## 2.5.4.2. Fotopolimerizarea [170]

Polimerizarea fotoindusă se bazează pe absorbția radiațiilor ultraviolete de către anumite substanțe chimice, care se transformă în specii excitate labile și prin rearanjare structurală, fragmentare sau transfer de energie furnizează radicali liberi al căror atac ulterior asupra monomerului realizează polimerizarea. Yamamoto și Oster consideră [171] că polimerizarea fotoindusă este asemănătoare cu cea decurgând sub acțiunea radiațiilor ionizante ( $\gamma$ ).

2.5.4.2.1. Fotoinițierea prin transfer de energie. Schema generală după care decurge fotopolimerizarea prin transfer de energie, poate fi reprezentată astfel:



în care:

$S$  — fotosensibilizator;  $M$  — monomer;  $R^\cdot$  — radical liber sau fragment de lanț macromolecular.

În polimerizarea fotoindusă, pe lângă factorii obișnuiți care guvernează un proces radicalic mai intervin: lungimea de undă a sursei de iradiere, puterea sa, distanța de la aceasta la vasul de polimerizare, natura și cantitatea de fotosensibilizator utilizat. Excitarea fotosensibilizatorului sau inițiatorului se face prin iluminare la lungimi de undă variind între 200—700 m $\mu$ ; astfel molecula înmagazinează o cantitate suplimentară de energie comparativ cu starea sa normală, aptă de a fi transferată unei alte substanțe, cum ar fi monomerul. Acesta, astfel atacat, suferă scindarea dublei legături furnizând radicali liberi. După transferul produs,  $S^*$  se dezactivează, revine la nivelul energetic al stării de bază și devine incapabil să mai genereze specii active. Dispariția speciilor active  $S^*$  poate să se producă însă și înainte de a avea loc inițierea. În genere, excesul de energie pe care îl conține  $S^*$  se poate transforma în energie termică, fluorescentă sau se poate transfera prin absorbție către o substanță chimică. Trecerea la energie termică se produce în condițiile ciocnirii speciilor excitate, ea fiind disipată prin mișcările de rotație și vibrație ale moleculelor libere. Când  $S^*$  emite o lungime de undă superioară radiației ultraviolete inițiale, apare fenomenul de fluorescență. Dacă starea excitată a fotosensibilizatorului are o viață suficient de lungă, energia sa va putea fi utilizată în scopul inițierii polimerizării.

Se consideră că fotosensibilizatorii excitați, metastabili sînt capabili să convertească alte substanțe chimice (monomeri) la mono- sau biradicali. Inițierea monoradicalică se produce printr-un transfer de energie de la  $S^*$  la monomer care ia o formă intermediară excitată ( $M^*$ ), devenind ulterior radical ( $M^\cdot$ ). Această evoluție este susținută de către D. H. Johnson și A. V. Tobolsky [172] și B. Baysal și A. V. Tobolsky [173] în cazul fotopolimerizării metacrilatului de metil cu raze ultraviolete

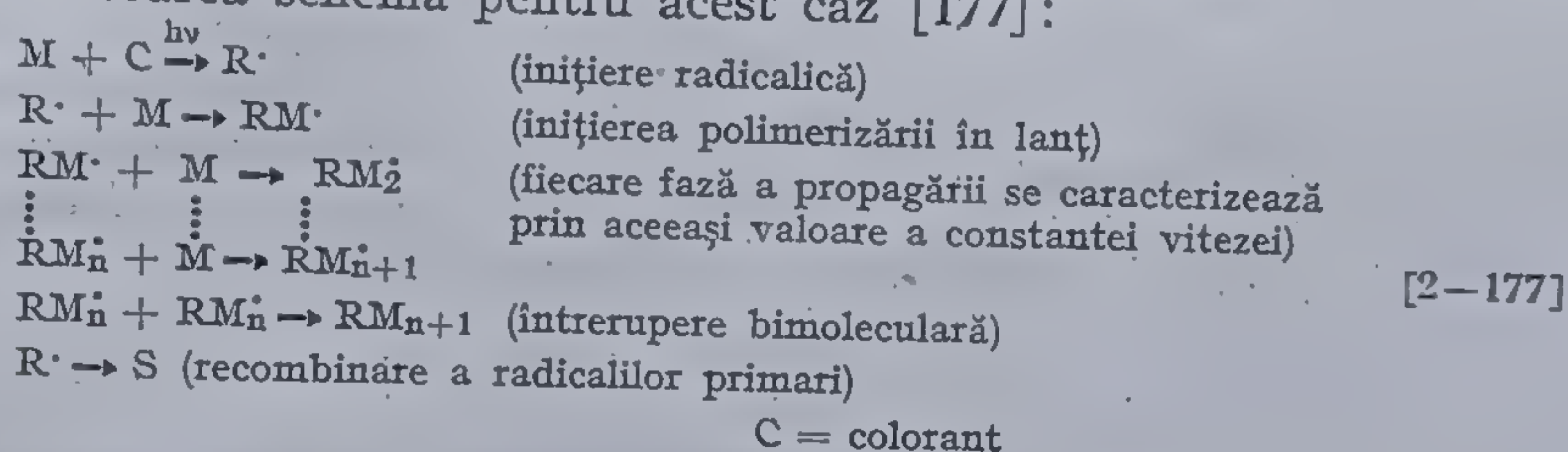


cu o lungime de undă de 290 mμ, la temperatura de 60°C. S. S. Medvedev [174] referindu-se la același exemplu, consideră că în procesul de fotoinițiere moleculele excitate se transformă în biradicali, care trec spontan la monoradicali.

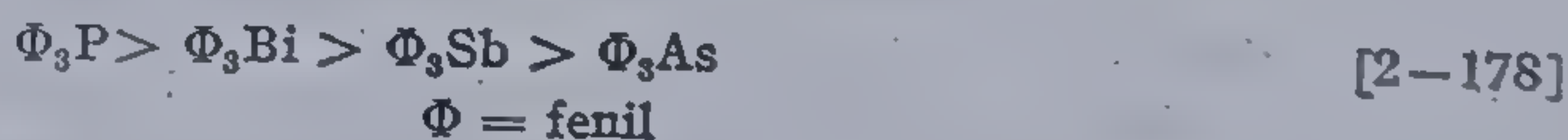
Formarea biradicalilor se preconizează prin reacția speciei active ( $S^*$ ) cu ea însăși sau cu monomer rezultând  $\cdot S$  sau  $\cdot SM$  care în procesul de fotopolimerizare generează  $\cdot M$ . Astfel, antracenul excitat cu UV în prezența unor monomeri generează asemenea biradicali. H. W. Melville [175] consideră că prin iradierea directă a monomerilor cu raze ultraviolete se produce excitarea considerabilă a electronilor dublei legături ce-i transformă în biradicali activi.

S-au găsit numeroși compuși organici care absorb radiații UV și se transformă în specii activate capabile să inițieze polimerizarea prin transfer de energie. W. E. Mochel, J. L. Crandall și J. H. Peterson [176] au utilizat în acest scop benzoina, grupul carbonil din această substanță dovedindu-se extrem de sensibil la acțiunea luminii.

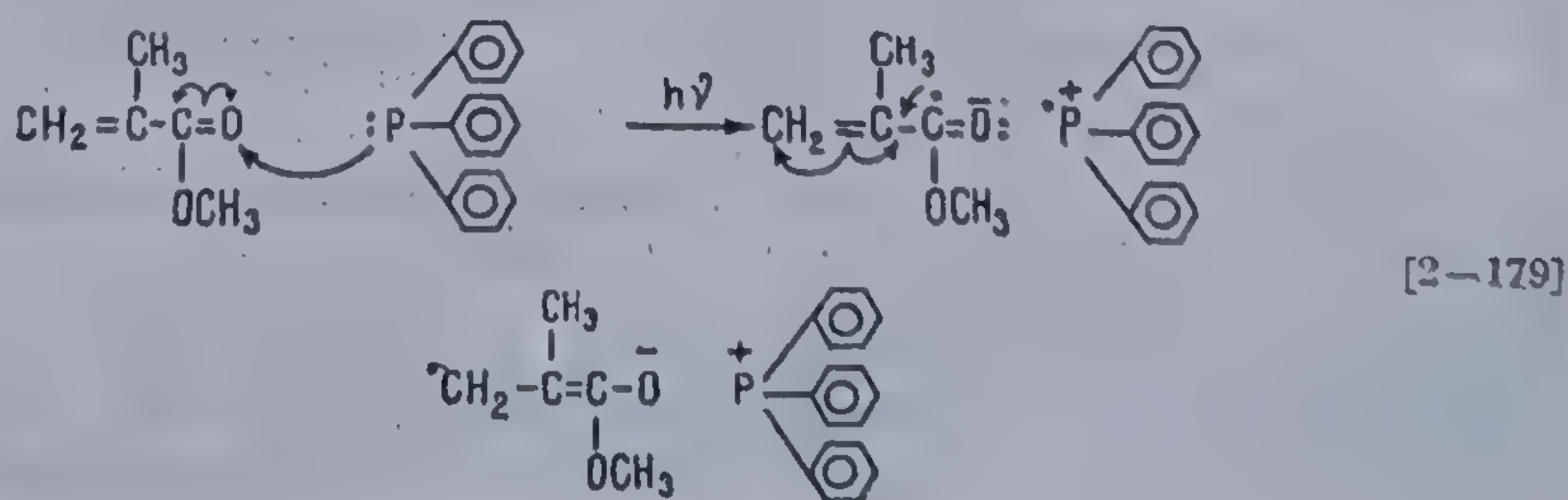
Frecvent utilizată este și fotosensibilizarea cu coloranți. Aceasta este în genere un proces rapid, cu caracter radicalic, ușor controlabil. G. Oster propune următoarea schemă pentru acest caz [177]:



Un alt model de polimerizare fotoindusă este cea realizată în prezența trifenilfosfinei. T. J. Mao și R. J. Eldred [178] au descoperit că derivații trifenilici ai fosforului, arsenului, stibiului, bismutului sînt capabili să inițieze fotopolimerizarea. În cazul polimerizării metacrilatului de metil, acești derivați se dispun în următoarea serie, în funcție de eficacitatea lor:



Se admite ca acești derivați formează cu monomerul complexi utilizînd dubla legătură a acestuia:





**2.5.4.2.2. Fotoinițiere prin descompunere.** Polimerizarea indusă prin lumină s-a studiat în prezența unor inițiatori capabili să se descompună în radicali sub acțiunea fotonilor. Reprezentativi din această categorie sînt peroxidul de benzoil și azoizobisbutironitrilul cărora li se alătură încă numeroase substanțe caracterizate prin comportare similară. Unele exemple vor mai fi prezentate la tratarea *polimerizării inițiate*. În acest paragraf reținem doar *fotoinițierea* cu compuși anorganici. Compușii anorganici metalici de tipul  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sau  $\text{FeCl}_3$  sînt de asemenea inițiatori activi în fotopolimerizare. Lumina acționînd asupra unor sisteme ionice de acest tip produce un transfer de electroni între anionul și cationul constituint, în sensul reducerii cationului (de ex. la  $\text{Fe}^{2+}$ ) și oxidării anionului avînd drept rezultat apariția unui atom sau radical liber ce îndeplinește rol de inițiator al fotopolimerizării monomerului, coexistent în mediul de lucru [179]. Prin acest mecanism Cr. Simionescu [180] a fotopolimerizat nitrilul acrilic în soluție de  $\text{SnCl}_4$ , iar A. A. Heltz și E. G. Lendrat [181] acrilamida lucrînd cu  $\text{SnCl}_2$  și solvenți organici. În același studiu se discută acțiunea favorabilă de fotoinițiere în polimerizare a sărurilor feroase și de nichel.

J. C. Curiaș [182] și G. K. Oster [171] realizează fotoinițierea polimerizării în prezența oxidului de zinc utilizînd drept mediu apa oxigenată și oxigenul. Se admite descompunerea oxidului de zinc și peroxidului de hidrogen, acțiunea oxido-reducătoare astfel inițiată avînd ca rezultat apariția *radicalilor hidroxilici inițiatori de polimerizare*. Alți oxizi experimentați în același scop cu rezultate pozitive sînt  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{CrO}_3$  [183].

#### 2.5.4.3. Polimerizarea sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie [70]

Radiațiile de înaltă energie ( $\gamma$ ,  $\alpha$ , X, electroni rapizi, laser, etc) inițiază polimerizarea monomerilor atît în fază gazoasă cît și lichidă. La temperaturi obișnuite polimerizarea inițiată de radiații decurge întotdeauna după mecanisme radicalice. La temperaturi scăzute însă, s-au reușit în cîteva cazuri și polimerizări prin mecanisme ionice.

Inițierea polimerizării prin radicali sau ioni reprezintă de fapt ultima treaptă într-o succesiune de procese ce apar ca rezultat al acțiunii primare a radiației asupra substanței chimice. Efectul chimic al acțiunii radiației este determinat însă de cumulara tuturor acestor procese. Din această cauză se impune cunoașterea desfășurării stadiilor preradicalice ale radiolizei, care reprezintă în esență interacțiunea particulelor încărcate ale radiației cu electronii substanței iradiate.

O particularitate ce deosebește esențial reacțiile inițiate sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie, de cele realizate prin iluminarea ultravioletă este neselectivitatea celor dintîi. În timp ce excitarea ultravioletă se produce numai în condiții de rezonanță cînd frecvența vibrațiilor UV corespunde celei caracteristice provocate de legăturile chimice ale substanței utilizate, energia radiațiilor este reținută de orice moleculă, care datorită actelor de



ionizare declanșate, trece în stare excitată. Cantitatea de energie absorbită poate fi considerată proporțională cu numărul total de electroni existenți în unitatea de volum a substanței, care nu depinde de natura chimică a moleculei, ci de tipul de inițiere. Electronul rapid, eliberat de cuanta  $\gamma$  a  $\text{Co}^{60}$  pierde în medie o energie de 0,02 eV, atunci când se propagă pe distanță de 1 Å, în mediu apos, în timp ce particulele  $\alpha$  sînt caracterizate prin pierderi de aproape 1000 de ori mai mari. Valoarea pierderii de energie pe unitatea de distanță parcursă de particulă, se denumește pierdere liniară de energie (*P.L.E.* sau în literatura străină *L.E.T.*).

În chimia radiațiilor randamentele produselor de reacție sau a particulelor intermediare se exprimă prin numărul de molecule revenind la 100 eV energie absorbită și se notează cu  $G$ .

Electronul rapid, eliberat sub acțiunea radiației parcurgînd substanța chimică, prin interacțiune cu aceasta își pierde treptat energia, cedînd-o în cantități variabile, care în corpurile lichide și solide ating 20–50 eV. Se admite, că energia  $\Delta E$  pierdută, nu este reținută de o singură moleculă, ci determină o *excitare colectivă*, — denumită *delocalizată* —, a unui anumit domeniu. Lungimea  $\lambda$  a acestuia se găsește din ecuația:

$$\lambda = \frac{h\nu}{\Delta E} \quad [2-180]$$

în care:  $h$  — constanta lui P l a n c k;  $\nu$  — viteza electronului. În cazul electronilor rapizi  $\nu = 10^{10}$  cm/s și respectiv  $\lambda = 10^2 \text{ Å}$ .

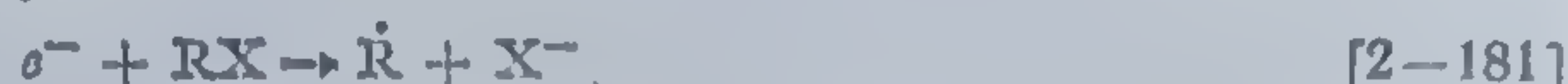
Esența fenomenului de *excitare colectivă* este încă puțin cunoscută. Se știe că după primele  $10^{-14}$  s are loc migrarea și redistribuirea energiei absorbite în limitele domeniului excitat unde se produc acte de ionizare ce conduc la formarea electronilor secundari, caracterizați prin energii mai scăzute și a cation-radicalilor. Cu cît nivelul energetic al electronului secundar este mai ridicat cu atît drumul parcurs de el în mediul de lucru va fi mai lung. Final, pierzîndu-și energia în urma deplasării efectuate electronul se transformă în *electron cald*, ce se găsește la distanțe variabile de *cation-radicalul mamă*. După o perioadă de  $10^{-14}$ — $10^{-13}$  s, în domeniile excitate se dezvoltă și parțial se încheie diferite *processe concurente* sau *successive*, realizate cu ajutorul electronilor calzi, cation-radicalilor și moleculelor excitate. Dacă în prima etapă de existență a domeniului excitat nucleeele rămîn imobile, cea de a doua dimpotrivă, implică oscilații ale nucleelor, deplasări elementare ale atomilor, ruperea și formarea legăturilor chimice. Procesele dezvoltate în domeniul excitat, în cel de al doilea stadiu al *radiolizei* se realizează fie prin participarea electronilor calzi și a cation-radicalilor primari, fie a moleculelor excitate.

În primul caz, electronul cald, acționînd asupra moleculei lichidului înconjurător, produce polarizarea acesteia și se *solvatează* în plan intermolecular. *Energia de solvatare*, calculată chiar pentru hidrocarburi saturate atinge ~2eV, iar în lichide polare este și mai mare. Electronii solvatați efectuează un număr mai mare sau mai mic de deplasări dezordonate trecînd dintr-un plan intermolecular în altul vecin, final recombînîndu-se cu cation-radicalul mamă. Durata de existență a unui electron solvatat este cu atît mai



mare, cu cât este mai mare distanța ce-l separă de cation și valoarea constantei dielectrice a lichidului.

Moleculele electronacceptoare, în particular hidrocarburile aromatice, captează electronul, formînd anionii corespunzători. Mai este de asemenea posibilă o *reținere disociativă* a electronului, constînd în descompunerea acceptorului în anion și radical:



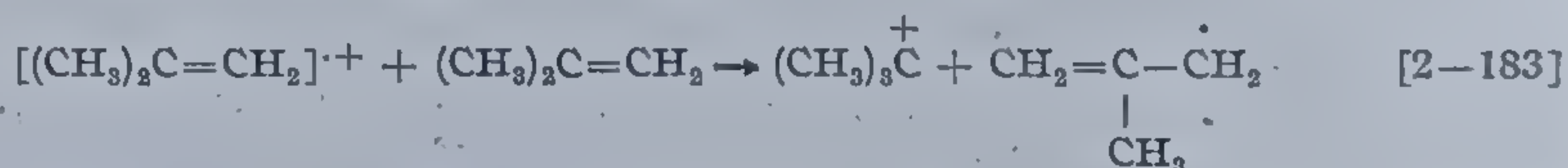
Ciocnirea electronului sau a anionilor formați cu cationul, determină degajarea unor importante cantități de energie și ca rezultat apar molecule excitate.

În lichide înghețate, aflate în *stare sticloasă*, electronii solvatați și anionii au durate de existență îndelungate și se acumulează în cantități importante. În perioada de dezgheț are loc neutralizarea sarcinilor.

Alte procese sînt condiționate de participarea *cation-radicalilor primari*, capabili să reacționeze rapid cu alte molecule. Asemenea *reacții ion-moleculare* prezintă importanță pentru chimia radiațiilor, doar atunci cînd se desfășoară suficient de rapid, încît să concureze recombinația ionului cu electronul, deci cînd nu necesită energii de activare prea ridicate. Din acest punct de vedere au însemnătate pentru chimia radiațiilor *reacțiile ion-moleculare exoterme și termoneutre*. Ca exemplu, poate fi citată disocierea cation-radicalilor primari ai hidrocarburilor alifactice ramificate, favorizînd formarea ionilor de carboniu:

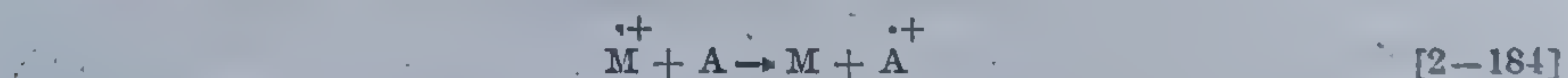


sau reacția convenabilă din punct de vedere energetic dintre cation-radicalii izobutenei cu molecula corespunzătoare:



probabil aceasta este reacția de inițiere a polimerizării la temperaturi scăzute a acestui monomer.

Cation-radicalii primari, pot de asemenea adăuga un electron, extrăgîndu-l din molecule electronodonoare după reacția:



cu caracter exoterm, atunci cînd potențialul de ionizare al moleculei A este mai mic decît cel al moleculei M.

O deosebită importanță pentru chimia radiațiilor o are calculul randamentului în cation-radicali primari  $\overset{+}{G}(M)$  și electroni  $G(e^-)$ , de fapt a *randamentului de ionizare*:

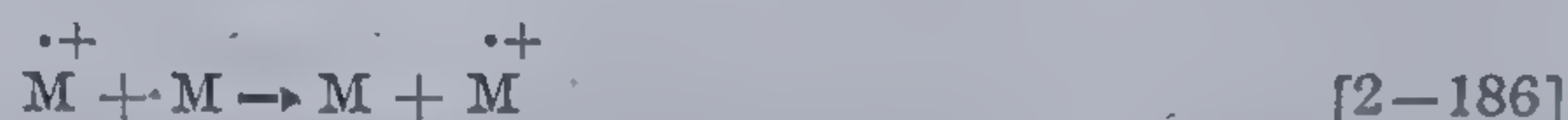
$$\overset{+}{G}(M) = G(e^-) \quad [2-185]$$

În fază gazoasă această valoare poate fi nemijlocit măsurată. S-a stabilit, că pentru diferite gaze și vapori ai compușilor organici, randamentul de ionizare variază între 3 și 4. Întrucît potențialele de ionizare ating valori cuprinse

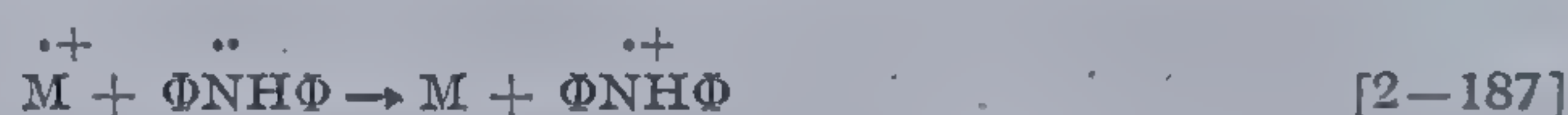


între 15 și 11 eV, rezultă că aproximativ jumătate din energia absorbită se consumă pentru ionizarea moleculelor, iar restul pentru formarea moleculelor excitate și excitarea ionilor formați.

Determinarea  $G(\dot{M}^+)$  sau  $G(e^-)$  în fază condensată este mult mai dificilă. S-a arătat totuși [184—187] că în sticle organice înghețate la temperatura de 77°K, conținând mici adausuri de amine aromatice sau alte substanțe electronodonoare, prin iradiere are loc formarea cation-radicalilor  $\dot{A}^+$  corespunzători acestor substanțe. Valoarea  $G(\dot{A}^+)$  depinde de natura sticlei și adausului, valoarea maximă 3—3,5 fiind obținută pentru N,N-dimetil-p-fenilendiamină și indusă în poli(metacrilat de metil). S-a dovedit că formarea cation-radicalilor nu este rezultatul acțiunii directe a radiației asupra adausului. Sarcina pozitivă a nucleului este capabilă să migreze în sticla înghețată, după schema:

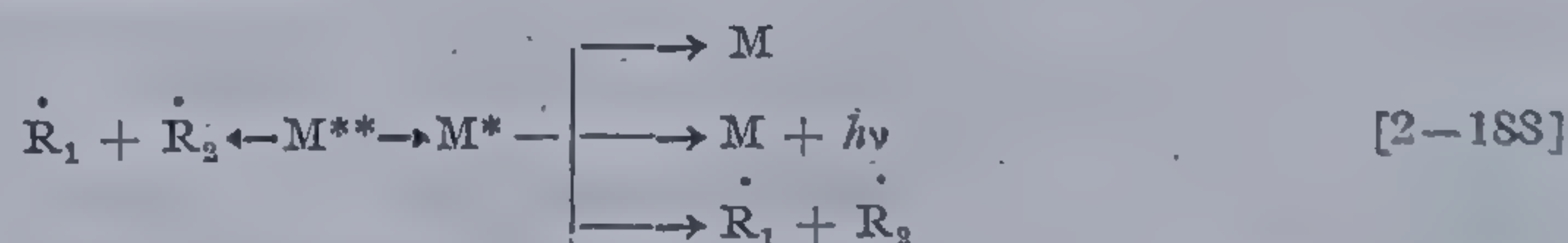


Datorită apropierii dintre  $\dot{M}^+$  și moleculele electronodonoare se produce o reacție de tipul [2—184], care în cazul difenilaminei se poate scrie:

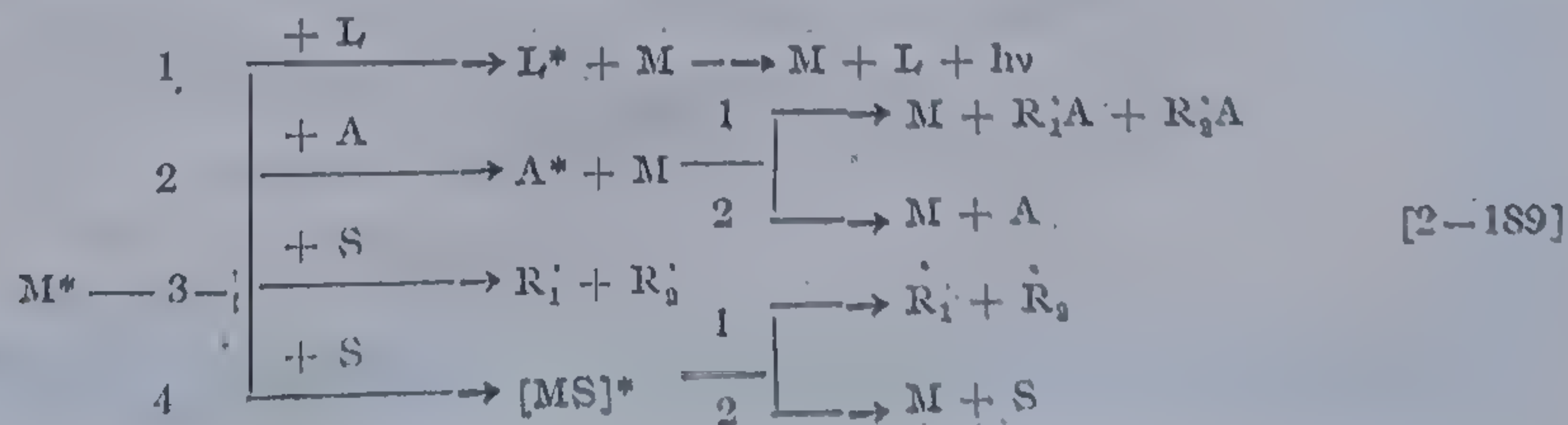


Astfel se apreciază că randamentul maxim stabilit  $G(\dot{A}^+)$  este apropiat de  $G(\dot{M}^+)$ .

Alte tipuri de procese inițiate sub acțiunea radiațiilor sînt cele ce decurg cu participarea moleculelor excitate. Acestea se formează fie prin neutralizarea sarcinilor, fie direct prin interacțiunea particulei rapide încărcate cu moleculele lichidului. Dacă molecula se află la un înalt nivel de excitare ( $M^{**}$ ) ea poate suferi după o durată de  $10^{-13}$  s fie descompunerea în radicali liberi, fie să treacă pe un nivel inferior de excitare ( $M^*$ ) inițiind ulterior diferite procese ca descompunere în radicali, dezactivare însoțită sau nu de luminiscentă, conform schemei:



Dacă sistemul este policomponent (soluție sau amestecuri de lichide), apare posibilitatea realizării unor noi procese ca în schema:





În această schemă L și A reprezintă mici adausuri dintr-un al doilea component. Procesul 1 ilustrează o fluorescență sensibilizată (sau fosforescență), procesul 2.1 — descompunerea sensibilizată a moleculelor aparținând adausului, 2.2 — „protecția” moleculelor M de descompunerea sub acțiunea radiației, 3 — formarea radicalilor prin reacția  $M^*$  cu molecula solventului S, 4 — formarea unui complex intermediar, capabil de descompunere prin radicali liberi (4.1) sau în moleculele inițiale (4.2), reprezentând deci dezactivarea lui  $M^*$ .

Toate procesele ilustrate se finalizează cu formarea radicalilor liberi, reprezentând cel de al treilea stadiu al radiolizei.

Formarea radicalilor nu se poate produce decât după  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  s din momentul conturării domeniului excitat. Dacă apariția lor are loc strict în acest interval de timp, ei vor fi cuprinși în întregime în limitele domeniului excitat, având dimensiuni de ordinul  $10^{-6}$  cm. Dacă în acest domeniu se disipează 25—50 eV, din calcule urmează că el va conține 1—2 perechi ionice și 2—3 molecule excitate. Admițând că toate aceste particule se vor transforma în radicali, numărul lor va fi cuprins între 2 și 8, echivalent cu o concentrație de 0,01—0,1 mol.

Astfel eficacitatea utilizării radicalilor în scopul inițierii polimerizării, precum și compoziția și randamentul compușilor de radioliză, este determinată în principal de concurența reacțiilor de recombinare a radicalilor primari existenți în limitele unui domeniu excitat și reacțiile radicalilor primari cu acceptorii.

Dacă particulele reprezentând precursorii radicalilor se caracterizează prin durate de existență mari, ele reușesc să difuzeze mult dincolo de limitele domeniului excitat, să formeze radicali într-un volum mult mai mare, determinând scăderea probabilității de recombinare a radicalilor primari.

Polimerizarea monomerilor vinilici sub acțiunea radiațiilor, la temperaturi relativ coborâte, decurge de regulă după un mecanism radicalic, supunându-se legităților valabile acestui tip de reacții: proporționalitatea vitezei cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii (puterea dozei), inhibarea de către oxigen, lungimea lanțurilor fiind implicit determinată de viteza de polimerizare.

Eficacitatea polimerizării prin radiații se exprimă de obicei prin numărul lanțurilor reactive  $G_{in}$  ce apar din absorbția a 100 eV energie. Viteza de inițiere se determină din viteza de polimerizare măsurată practic. În tabela 72 sînt redată valorile  $G_{in}$ , pentru o serie de monomeri.

Atunci cînd polimerizarea decurge în prezența adausurilor sau a mai multor monomeri, se impune determinarea numărului de radicali formați din toate componentele amestecului. În acest caz randamentul global se poate supune sau nu *legii aditivității*. Astfel expresia vitezei de polimerizare prin radiații în cazul respectării principiului aditivității este:

$$V_{A+B} = kI_0 (N_A e_A G_A + N_B e_B G_B) \quad [2-190]$$

în care: A și B componentele unui sistem binar,  $N_A$  și  $N_B$  — numărul corespunzător de moli,  $e_A$  și  $e_B$  respectiv numărul de electroni în cele două compo-



Tabela 72

Eficiența inițierii ( $G_{in}$ ) pentru câțiva monomeri [70]

| Monomerul           | Trimiterea bibliografică |         |         |       |       |
|---------------------|--------------------------|---------|---------|-------|-------|
|                     | [188]                    | [189]   | [190]   | [191] | [192] |
| Stiren              | 1,6                      | 0,4     | 0,5—0,6 | 0,22  | 0,41  |
| Metacrilat de metil | 27,5                     | 3,5—4,9 | 5,0     | 3,14  | —     |
| Acetat de vinil     | 33,0                     | 7,9—8,6 | —       | —     | 5,65  |
| Acrilat de metil    | 23,5                     | —       | —       | —     | —     |
| Acrilonitril        | 27,0                     | —       | —       | —     | —     |
| Eter vinilbutilic   | —                        | 4,8     | —       | —     | —     |

nente, iar  $N_A e_a$ ,  $N_B e_b$ , cantități proporționale, cu energia absorbită de acestea,  $G_A$  și  $G_B$  randamentele în radicali în sistemele monocomponente corespunzătoare.

Dacă se consideră că toți radicalii formați inițiază lanțuri de polimerizare, ceea ce este valabil pentru fracțiuni molare ale monomerului depășind 0,1, atunci viteza de polimerizare, plecând de la ecuațiile [2—189] și [2—190] este dată de expresia [2—191]:

$$V = V_1^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \quad [2-191]$$

în care:

$V_1$  — viteza de inițiere;  $k_2$  — constanta vitezei de creștere;  $k_3$  — constanta vitezei de întrerupere;  $[M]$  — concentrația monomerului.

$$V = (k I_3 e_A G_A)^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} (A^{1/2}) \left[ 1 + \frac{e_B G_B (B)}{e_A G_A (A)} \right]^{1/2} \quad [2-192]$$

Separînd ecuația [2—192] în ecuațiile corespunzătoare monomerilor puri (concentrația  $[A]_0$ ) și trecînd la fracțiuni molare, se obține:

$$\frac{V}{V_{A_0}} = \left[ \frac{1}{1 + m_B V_B} \right]^{1/2} \left[ 1 + \frac{e_B G_B m_A}{e_A G_A m_A} \right]^{1/2} \quad [2-193]$$

în care:  $V_A$  și  $V_B$  — volumele molare ale monomerilor și solventilor;  $m_A$  și  $m_B$  — fracțiunile lor molare.

Cele mai prielnice condiții de polimerizare se creează atunci cînd concentrația ambelor componente este de același ordin de mărime. În acest caz, fiecare moleculă A, în momentul ionizării și excitării are în apropierea sa imediată cel puțin o moleculă B, situație favorabilă pentru un transfer reciproc de energie. Presupunînd că procesele de schimb între energiile de excitare și sarcini se petrec mai rapid decît cele de transformare a molecu-



lelor excitate în radicali, se poate scrie, indiferent de cantitatea de energie ce revine fiecărei componente, că:

$$\frac{[B^*]}{[A^*]} = \alpha \frac{[B]}{[A]} \quad [2-194]$$

unde  $\alpha$  — coeficientul de distribuție. Când  $\alpha > 1$ , la concentrații egale ale A și B energia trece în principal de la A la B; la  $\alpha < 1$ , transformarea este inversă. Din ecuația [2-194] rezultă:

$$[A^*] = \frac{[A]}{[A] + \alpha[B]} [[A^*] + [B^*]] \quad [2-195]$$

și o expresie similară pentru  $B^*$ .

Suma  $[A^*] + [B^*]$  este proporțională cu cantitatea de energie absorbită în unitatea de timp ( $ab$ ):

$$[A^*] + [B^*] = kIab \quad [2-196]$$

Notînd cu  $w_A$  și  $w_B$  probabilitățile obținerii radicalilor din moleculele excitate  $A^*$  și  $B^*$  vitezele lor de formare se pot exprima prin:

$$V_R = [A^*]w_A + [B^*]w_B \quad [2-197]$$

sau

$$V_R = kIabw_A \frac{1 + \alpha \frac{[B]w_B}{[A]w_A}}{1 + \alpha \frac{[B]}{[A]}} \quad [2-198]$$

Se poate considera că ecuația [2-198] reprezintă expresia vitezei de inițiere în condițiile transferului de energie. În tabela 73 sînt cuprinse valorile  $\alpha$

Tabela 73

Valorile  $\alpha$  și  $w_A/w_B$  pentru cîteva sisteme binare [70]

| Sistemul                                      |      | $w_A/w_B$ |
|---|------|-----------|
| Metacrilat de metil-acetat de etil            | 1,0  | 1,0       |
| Metacrilat de metil-benzen                    | 1,5  | 0,11      |
| Metacrilat de metil, — tetraclorură de carbon | 45,0 | 2,4       |
| Stiren — tetraclorură de carbon               | 30,0 | 19,0      |

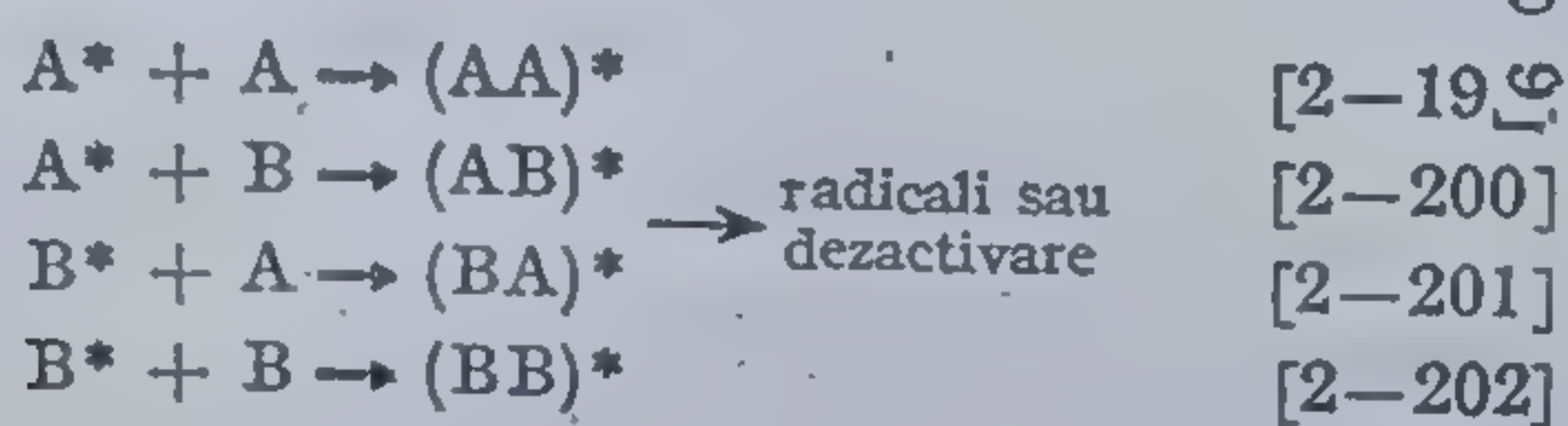
și raportul  $w_A/w_B$ , găsite pentru cîteva sisteme binare, din date experimentale.

Dacă se admite că  $w_B/w_A = G_B/G_A$  și se consideră  $G_R$  pentru benzen 0,70, se obțin următoarele valori pentru  $G_R$ :

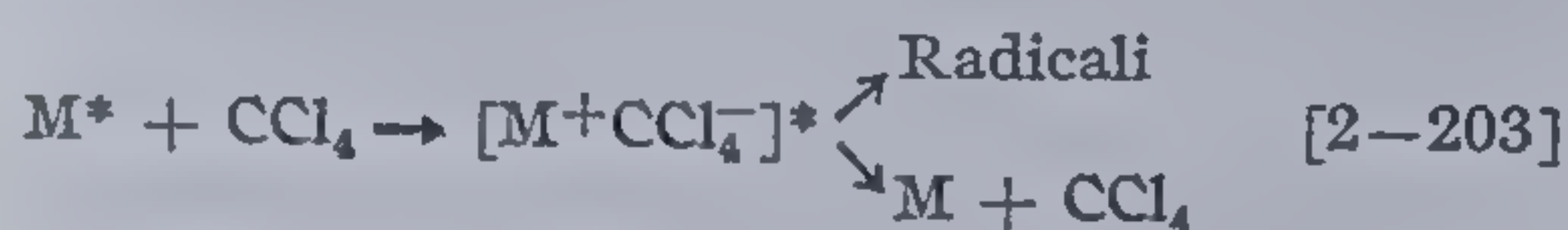
|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Benzen . . . . .                 | 0,70 |
| Stiren . . . . .                 | 0,80 |
| Metacrilat de metil . . . . .    | 6,3  |
| Acetat de etil . . . . .         | 6,3  |
| Tetraclorură de carbon . . . . . | 15,4 |



În cazul sistemelor policomponente fiecare moleculă excitată reacționează cu cele înconjurătoare, fapt ce influențează probabilitatea dezactivării și transformărilor chimice ulterioare. Interacțiunile dintre moleculele excitate și neexcitate, pot fi privite într-o primă aproximație ca formarea unor complecși binari între aceste particule. În multe cazuri acest tip de interacțiune poartă un caracter acceptor-donor. Cu cât este mai mică diferența dintre potențialul de ionizare al donorului și natura electronică a acceptorului și cu cât este mai ridicat nivelul de excitație al donorului, cu atât sînt mai favorabile condițiile formării *complexului acceptor-donor*. Astfel pentru sisteme bicomponente sînt în genere posibile următoarele cazuri:



Randamentul scăzut în radicali la adăugarea în stiren sau benzen a cîtorva procente de tetraclorură de carbon poate fi explicat prin formarea complecșilor acceptor-donori între molecula excitată a stirenului și tetraclorura de carbon. Descompunerea unui asemenea complex în radicali are loc cu mai mare probabilitate decît formarea radicalilor din molecule de benzen și stiren conform schemei:



În ultimul timp, prezintă un deosebit interes procesele de polimerizare prin radiații realizate în fază solidă. Majoritatea lor, decurg însă după mecanisme cu caracter ionic. Totuși recent s-a evidențiat în cazul derivaților acidului metacrilic și polimerizarea în fază solidă prin specii active radicalice. Concentrația acestora a fost determinată prin spectre RES (fig. 58), iar variația sa cu durata, rezultă din figura 59 [193].

#### 2.5.4.4. Polimerizarea în plasma rece

*Plasma rece* reprezintă o substanță gazoasă constînd din electroni, ioni, atomi și molecule. Proprietățile fizice

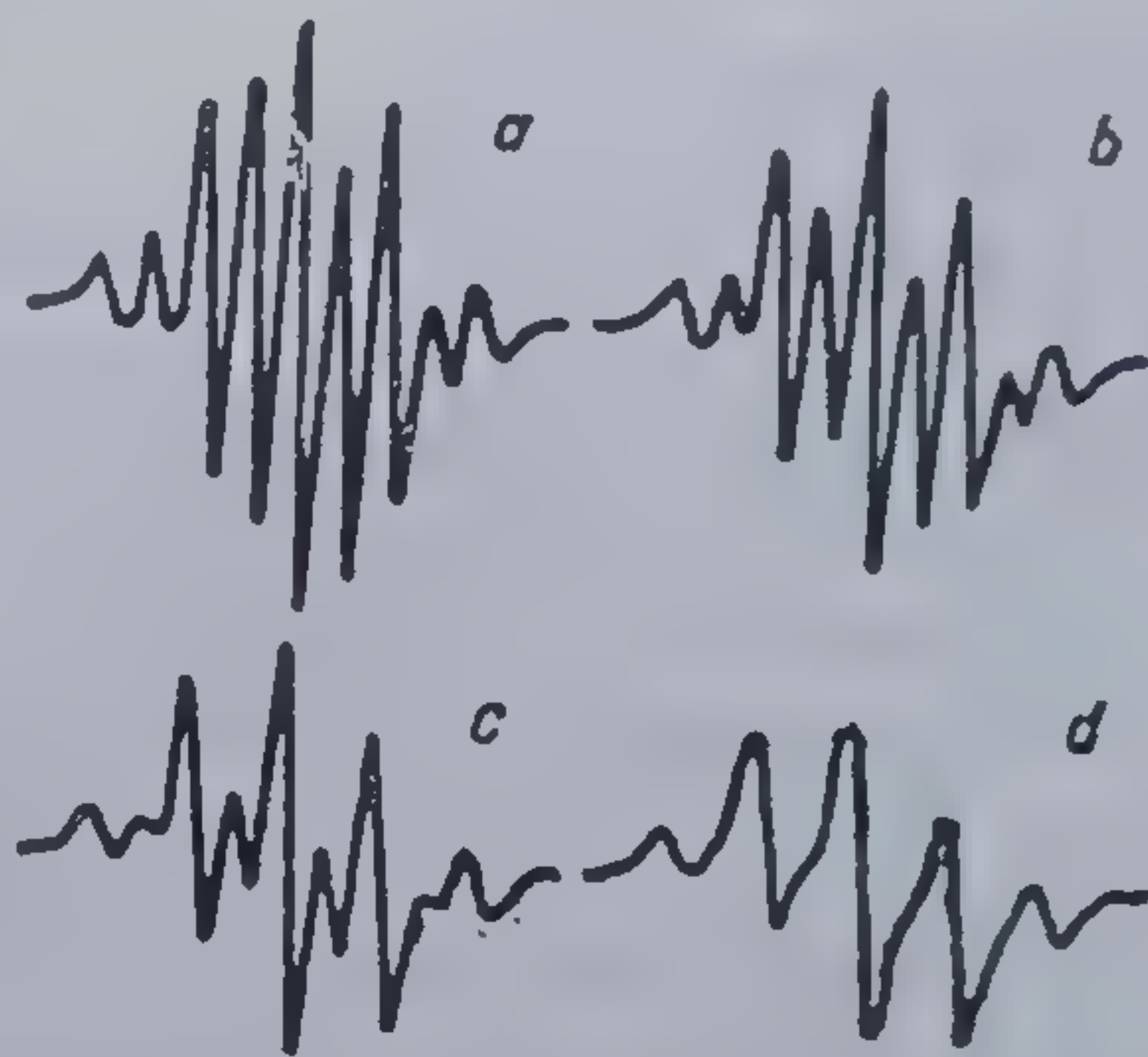


Fig. 58 Modificarea spectrelor RES în timpul polymerizării, în sursă, la 25°C. Viteza dozei: 347 000 rad/h; durata de iradiere: a) 1 h; b) 10 h; c) 20 h, d) 40 h [193]

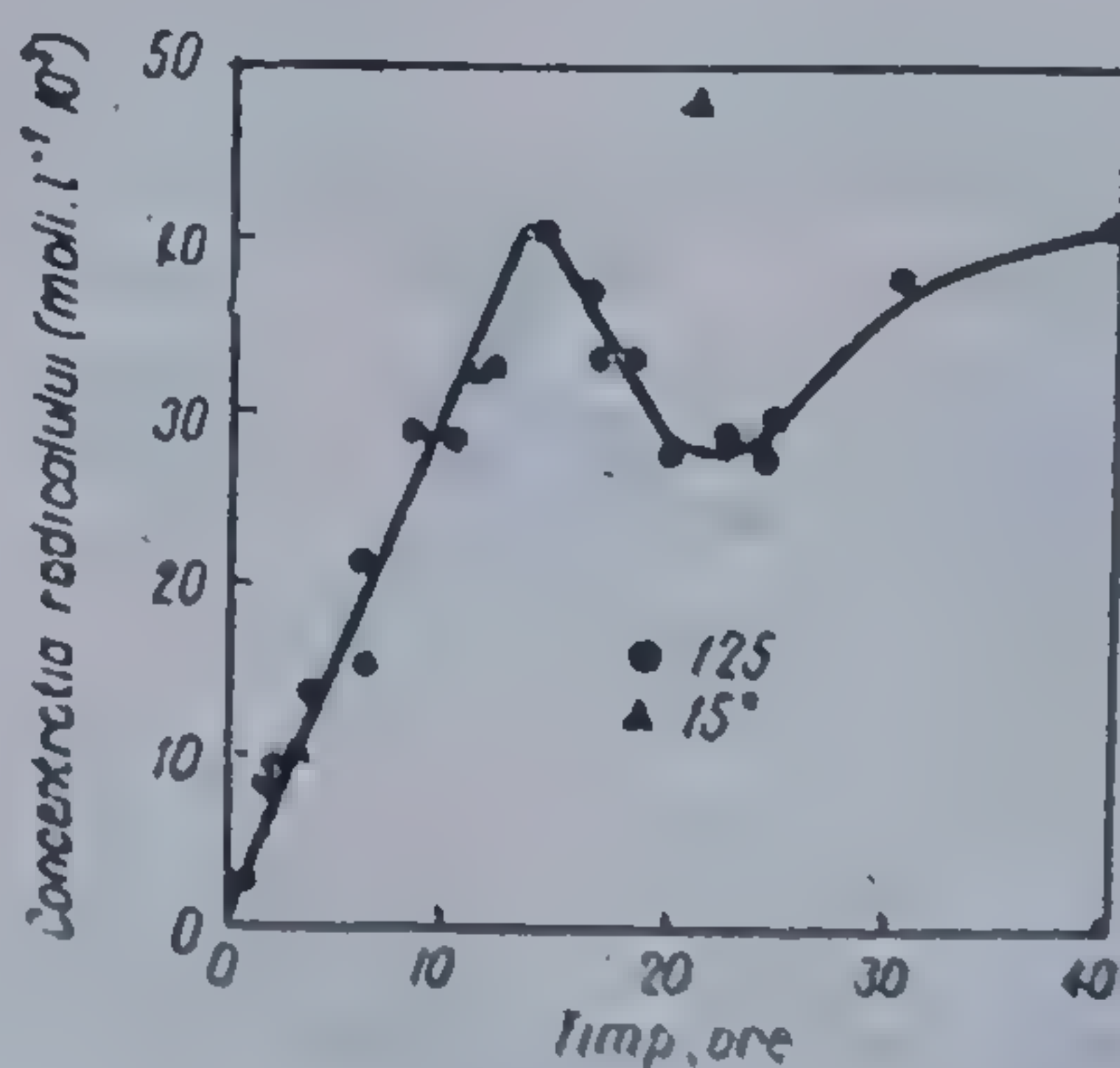


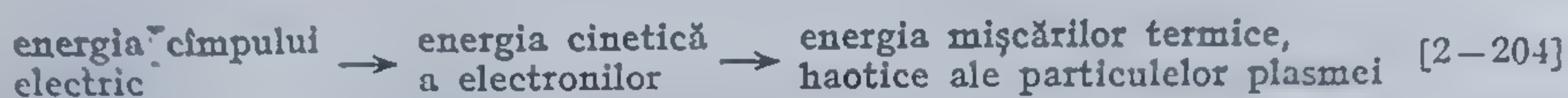
Fig. 59 Variația concentrației în radicali, prin polymerizare în sursă, la 25°C. Viteza dozei: 347,000 rad/h [193]



ale plasmelor diferă esențial de cele ale gazelor. Astfel gazele sînt izolatoare față de curentul electric, nu iradiază lumină și nu suferă influențe ale cîmpului magnetic. Plasma dimpotrivă manifestă o bună conductivitate electrică, se iluminează puternic și suferă influențele forțelor magnetice.

Este cunoscută *plasma netermică* sau *rece* și *plasma termică*. În primul caz temperatura electronilor liberi este mult mai ridicată comparativ cu cea medie a gazului. Plasma rece se formează în descărcări electrice declanșate în condițiile de joasă presiune. În plasma termică temperatura tuturor particulelor este aceeași. Echilibrul termic al plasmelor este în principal condiționat de procesele de schimb energetic dintre componentele sale.

Prin aplicarea cîmpului electric, în plasmă se produce un schimb de energii, conform schemei:



Instaurarea echilibrului termic în plasmă favorizează procese de ionizare și excitare a particulelor cît și procesul invers al recombinării lor.

Procesul de ionizare a particulelor neutre în plasmă este susținut de două acte elementare: *fotoinițierea sub acțiunea cuantelor radiației* și *ionizarea prin ciocnirea cu electronii*. Acestor acte le corespunde *fotorecombinarea* însoțită de eliminarea cuantei radiației și *recombinarea prin ciocnire triplă* datorită redistribuirii energiei între ion și cei doi electroni.

La concentrații ale electronilor în plasmă  $n_e < 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (ceea ce corespunde unui grad de ionizare  $\simeq 10\%$  și se realizează în arcuri electrice caracterizate prin puterea redusă a curentului, la presiune atmosferică) relația dintre temperatura de ionizare și concentrația componentelor plasmelor se caracterizează prin ecuația lui Elvert h:

$$\frac{n_e}{n_0} = \frac{3^{3/2}}{16 \alpha^3} \cdot \frac{\xi_r}{n} \cdot \frac{E_{I,H}^2}{E_I^3} \cdot \frac{KT}{g} \exp \left( -\frac{E_I}{KT} \right) \quad [2-205]$$

în care:  $\alpha$  — constanta lui Sommerfeld;  $n$  — numărul electronilor de valență;  $\xi_r$  — numărul cuantic al orbitei electronilor de valență;  $E_{I,H}$  — energia de ionizare a hidrogenului;  $E_I$  — energia de ionizare a gazului;  $g$  — valoare variind în limitele 1,4—4, în funcție de condițiile de lucru;  $T$  — temperatura, °K.

Cînd concentrația electronilor din plasmă  $n_e > 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (arcuri electrice de mare putere), relația între temperatura de ionizare și concentrația componentelor plasmelor se exprimă prin ecuația lui Egger t — Sah:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2Z_i}{Z_0} \cdot \frac{(2\pi m_e KT)}{h^3} \exp \left( -\frac{E_I}{KT} \right) \quad [2-206]$$

în care  $Z_i$  și  $Z_0$  — sînt respectiv suma statistică pentru ioni și particule neutre;  $h$  — constanta lui Plank;  $n_0$  și  $n_i$  — concentrația particulelor neutre și ionilor.

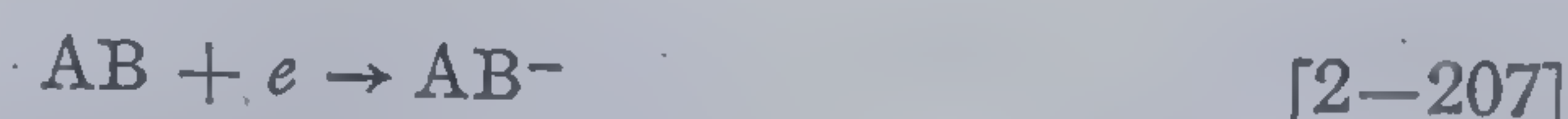
Transformările chimice în plasmă permit reactanților *drumuri libere mijlocii* de valori importante, ceea ce practic se concretizează în posibilitatea



ca în condițiile unei răcirii eficiente a sistemului să se obțină produse de primă necesitate ca acetilenă din gaz natural, oxid de azot din aer, compuși macromoleculari utilizând ca substanță de plecare combinații nepolimerizabile prin metodele obișnuite.

Procese cele mai probabile care pot avea loc în condițiile plasmei reci, în fază gazoasă, pot fi considerate următoarele:

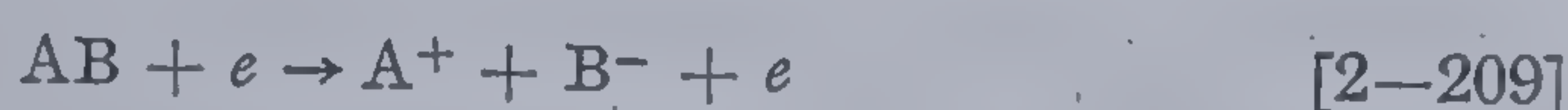
Cînd electronii se caracterizează prin energii mici, sînt favorizate în general reacții de adiție, furnizînd ioni negativi:



care la rîndul lor se pot disocia într-un atom neutru și un ion negativ:



Cînd energia electronilor este ridicată, apariția ionilor are loc și pe alte căi:



sau



ultima reacție indică posibilitatea formării inclusiv a ionilor pozitivi care prin disociere furnizează un ion pozitiv de tip nou alături de un atom sau radical.

Împreună cu speciile menționate coexistă și alte stări de excitare ale atomilor și moleculelor, metastabile, energetic complexe.

Particulele formate se comportă în reacții ulterioare ca și cele obținute sub acțiunea radiațiilor cu deosebirea că necesită energii mai scăzute.

În chimia radiațiilor majoritatea efectelor sînt produse de particule încărcate sau electroni cu energii inițiale de peste 75 eV, în timp ce la procesele decurgînd sub acțiunea descărcărilor electrice, indiferent de tensiunea aplicată, electronii caracterizează prin energii inițiale nule și rare ori depășesc valori de peste 5 eV.

Utilizînd ca sursă de inițiere plasma rece a fost posibilă sinteza a numeroși polimeri. Chiar primele încercări de lucru, utilizînd această metodică au semnalat formarea unor compuși macromoleculari. Astfel în 1874 P. de Wile și P. A. Thénard au obținut din acetilenă un produs solid, casant amorf, insolubil în solvenții cunoscuți. Etena în condițiile descărcărilor electrice de înaltă frecvență a condus la un ulei cu masa moleculară 400—500, la un produs semisolid, acetilenă, hidrocarburi saturate și hidrogen.

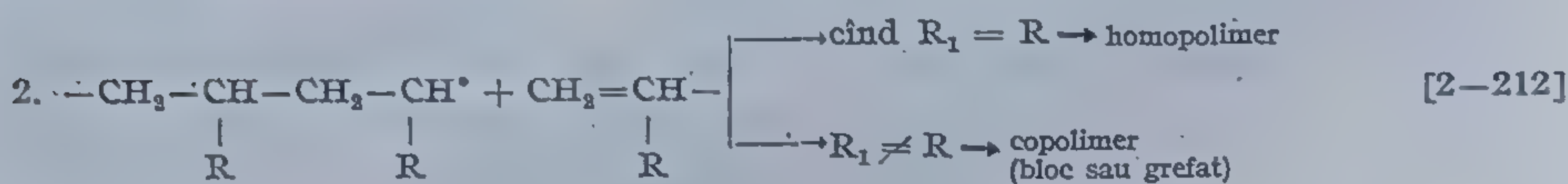
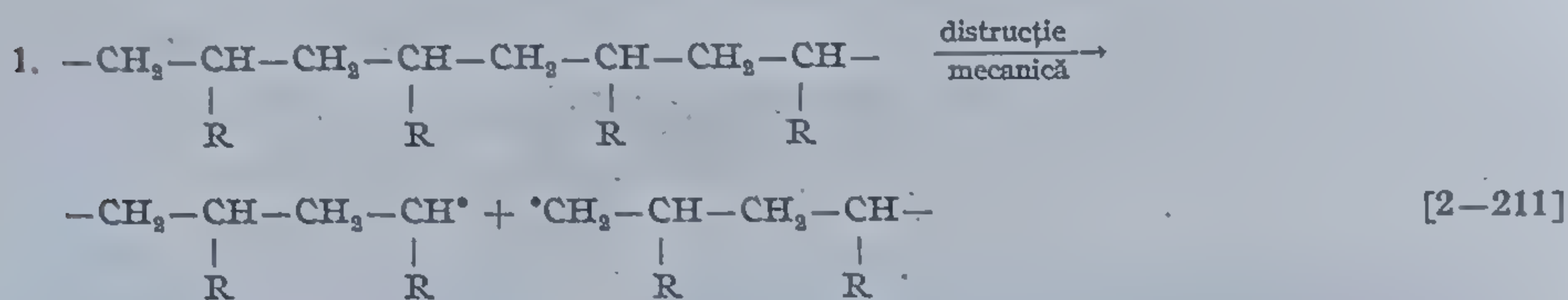
Studiile privind exclusiv reacțiile de polimerizare sînt dintre cele mai recente, urmărind în principal: polimerizarea monomerilor vinilici [195—210], polimerizarea unor cicluri nepolimerizabile prin metode obișnuite [211—216], obținerea polimerilor semiconductori [217—221], în sfîrșit încercări de sinteză a precursorilor materiei vii [222—232].



Problemele actuale ale polimerizării în plasmă sînt elucidarea cineticii și mecanismului de reacție, găsirea condițiilor de polimerizare a cît mai numeroși *compuși afuncionali*, sinteza unor polimeri cu proprietăți dielectrice, semiconductoare, cu rezistență termică, chimică etc.

#### 2.5.4.5. Polimerizarea mecanochimică

O altă energie utilizată în inițierea proceselor de polimerizare radicalică este cea mecanică. Inițiatorii radicalici, rezultă de obicei în acest caz prin *distrucția homolitică* a compușilor macromoleculari, *fragmentele de distrucție* inițiind polimerizarea monomerilor aflați în mediul de reacție. Atunci cînd monomerul este același cu cel care a furnizat unitățile structurale ale polimerului supus distrucției, prin *sinteza mecanochimică* rezultă un homopolimer, în caz contrar un copolimer (bloc sau grefat):



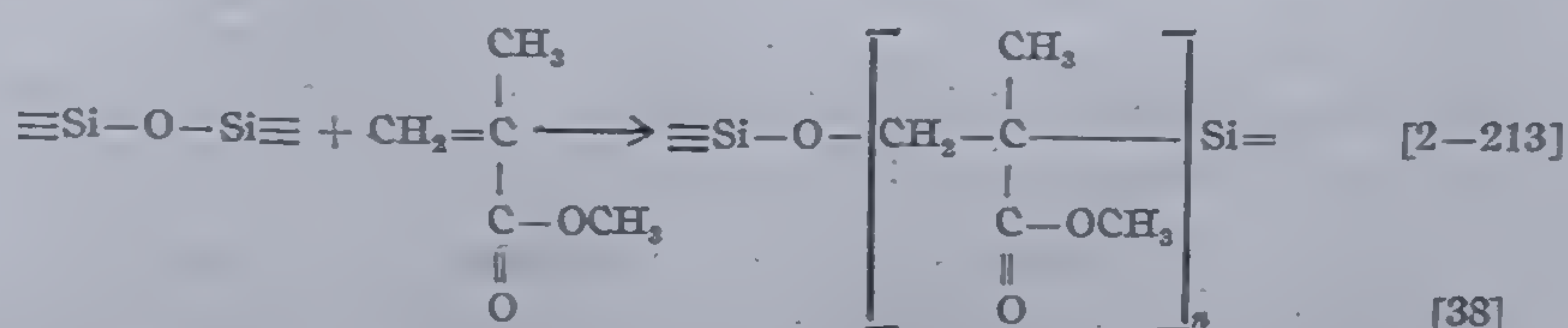
Printre solicitările mecanice care asigură cracarea catenelor macromoleculare pot fi citate cele de măcinare vibratorie, masticare la rece, prelucrări în ciclul criolitic îngheț-dezgheț, ultrasonare, forfecare în capilare sau orificii cu dimensiuni mici, agitare rapidă, etc. [233].

Radicalii formați pe cale mecanochimică se caracterizează, ca și cei obținuți prin metodele de activare clasice (acțiuni termice, fotolitice, chimice, etc.) prin energia determinată de apariția electronului neîmperecheat, la locul scindării, însă prezintă și unele caracteristici cu totul specifice metodei de activare care i-a furnizat. Astfel, în timp ce radicalii obținuți prin metode clasice ating dimensiuni mici, chiar de ordinul atomilor, radicalii mecanochimici nu și le pot reduce sub cele ale fragmentelor de distrucție de masă moleculară minimă, determinată de raportul energetic al forțelor intermoleculare și legăturilor chimice pentru fiecare caz concret studiat, rămînînd în limite caracteristice compușilor macromoleculari. Drept consecință ei mai manifestă încă o caracteristică — mobilitate redusă în mediul de reacție, ce condiționează posibilitățile lor ulterioare de transformare.

Nu este obligatoriu însă ca inițiatorii mecanochimici să fie reprezentați exclusiv de fragmentele de distrucție ale unor compuși macromoleculari.



Există date în literatura de specialitate, care atestă că substanțe micro-moleculare aflate în stare condensată (cristalină) sînt capabile să preia energia mecanică și să se activeze. Astfel molecule anorganice în stare cristalină de natura sării de bucătărie, fierului, nichelului, magneziului, oxidului de zinc, de titan, etc., prelucrate prin măcinare vibratorie suferă deranjamente în rețeaua cristalină, care au drept consecință apariția unor centre active capabile să inițieze polimerizarea monomerilor vinilici [234—240]. Analiza produselor de reacție rezultate a demonstrat capacitatea substanțelor anorganice de a iniția polimerizarea monomerilor prezenți, precum și capacitatea polimerului format de a se grea la suprafețele active, proaspăt descoperite în procesul de dispersare mecanică:



În tabela 74 sînt cuprinse cîteva date ilustrînd capacitatea de inițiere a polimerizării unor monomeri aparținînd unor metale prelucrate prin măcinare vibratorie.

Tabela 74

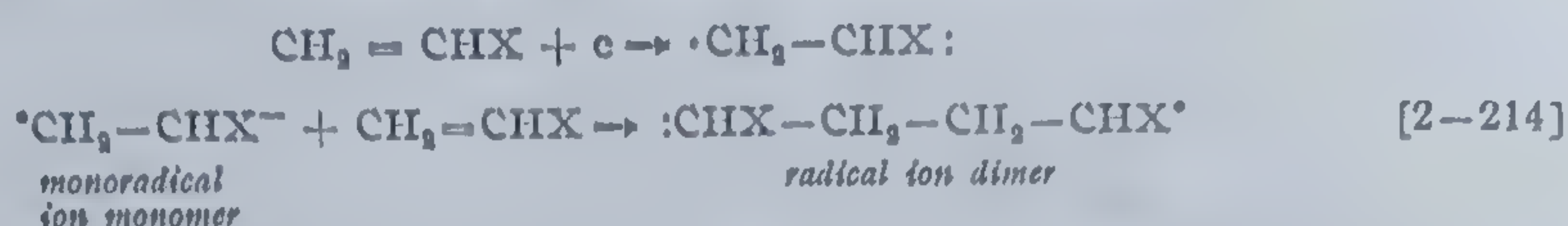
Inițierea polimerizării metacrilatului de metil sub acțiunea metalelor activate mecanic [233]

| Metalul                   | Ca    | Mg | Al  | Fe  | Cr  | Bi | Sn  |
|---------------------------|-------|----|-----|-----|-----|----|-----|
| Durata de măcinare minute | 15—20 | 30 | 180 | 180 | 180 | 18 | 180 |
| Randamentul în PMMA %     | 75    | 75 | 64  | 8   | 8   | 5  | 1   |

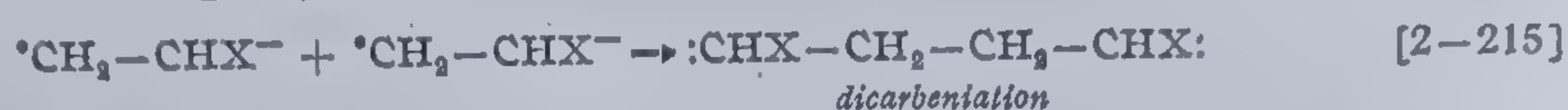
Procesele de reacție, inițiate la suprafețele anorganice, trebuie puse în legătură cu deplasările electronice produse în masa anorganică sub impulsul energiei mecanice. Se știe că numeroase metale, nemetale și săruri, sau oxizi anorganici prezintă după prelucrarea mecanică fenomenul de triboluminescență și emisie electronică, intensitatea acestora fiind determinată de natura tratamentului mecanic și gradul de solicitare precum și de starea fizică a suprafeței anorganice, îndeosebi de numărul de defecte conținute în structura sa. S-a dovedit că activitatea în procesele de polimerizare specifică metalelor este în directă corelație cu locul pe care-l ocupă în sistemul periodic al elementelor, înregistrîndu-se o creștere a intensității emisiei electronice în ordinea: fier, plumb, beriliu, aluminiu, calciu, stronțiu, sodiu, o activitate redusă caracterizînd nichelul, cuprul, argintul, zincul, platina, aurul [241—246].



Mecanismul inițierii polimerizării poate fi formulat astfel:



Prin intermediul radicaliondimerului format, procesul de polimerizare poate decurge în funcție de caracterul monomerului, printr-un mecanism ionic sau radicalic. Utilizarea unui electronodonor puternic nu favorizează adăugarea unei molecule monomere la particulele monoradical ionice de concentrație crescută, ci apariția *dicarbeniationilor*:

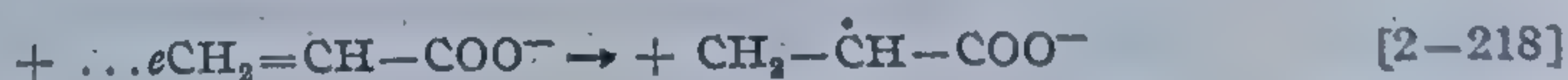
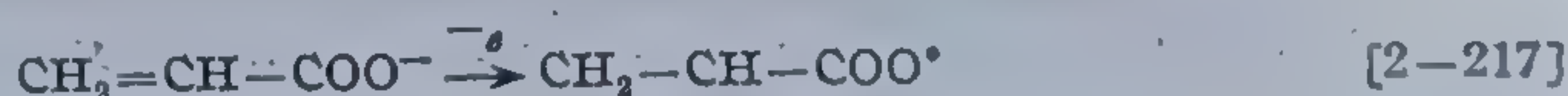


Pe de altă parte radicalionii dimeri formați prin transfer de electroni conduc la dicarbeniat ioni:



Cercetări interesante, efectuate de V. A. K a r g h i n și c o l a b. arată că prin dispersarea vibratorie a sărurilor monomere cristaline (acrilat de sodiu) în prezența unor mici cantități de solvent, are loc inițierea procesului de polimerizare [246].

Acest efect se explică de asemenea prin defecte create în rețeaua cristalină a monomerului care apar în procesul de măcinare vibratorie. Mecanismul de reacție constă în esență în apariția centrilor activi, cu caracter ionic, în rețeaua cristalină, urmare a dispersării mecanice. Probabil, numărul centrilor anionici și cationici este egal, dar la un moment dat, intermediar, este posibil ca în unele domenii microcristaline ei să fie doar parțial compensați. În acest caz, nodul rețelei din care lipsește ionul negativ devine centru de atracție pentru electronii vecini, jucând rol de acceptor. În cazul concret, studiat, al acrilatului de sodiu, valența electronică formată va atrage cu cea mai mare probabilitate un electron al grupei  $\text{COO}^-$ , aflat la o distanță minimă, ceea ce are ca efect apariția unui radical, capabil să inițieze polimerizarea, după părerea autorilor, mai ales pe calea transferului electronului delocalizat, unei molecule vecine, formînd un anion radical:



Anionradicalul va iniția ulterior o reacție în lanț.

Este de subliniat, că actul inițierii mecanochemice este strîns legat de natura ionică a rețelelor cristaline ale monomerului. Tratarea în aceleași condiții a acrilamidei sau metacrilamidei nu produce inițierea polimerizării. De asemenea, un rol important legat de latura cinetică a procesului se atribuie prezenței solvenților, ale căror molecule adsorbindu-se la suprafețele mereu reînnoite prin dispersarea cristalilor monomeri, cresc mobilitatea moleculelor lor în stratul limită, favorizînd astfel creșterea catenelor macromo-



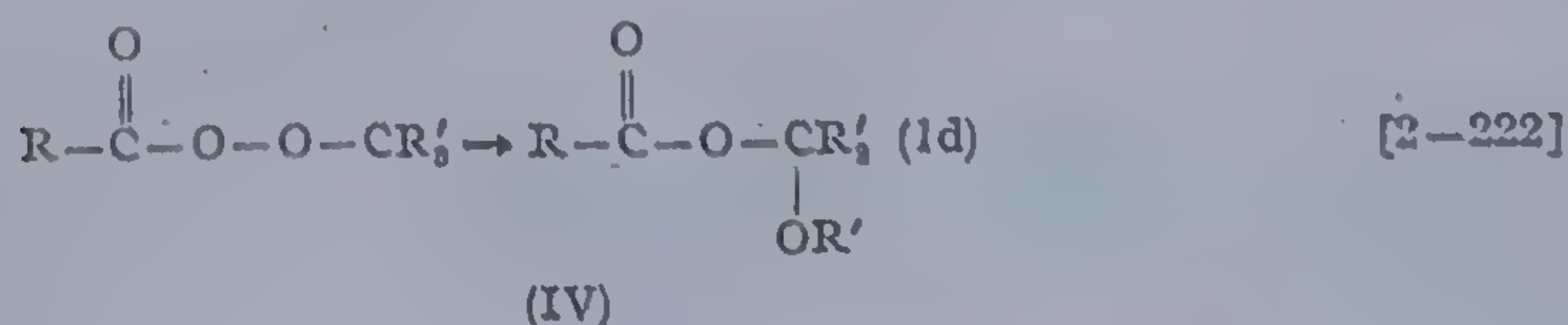
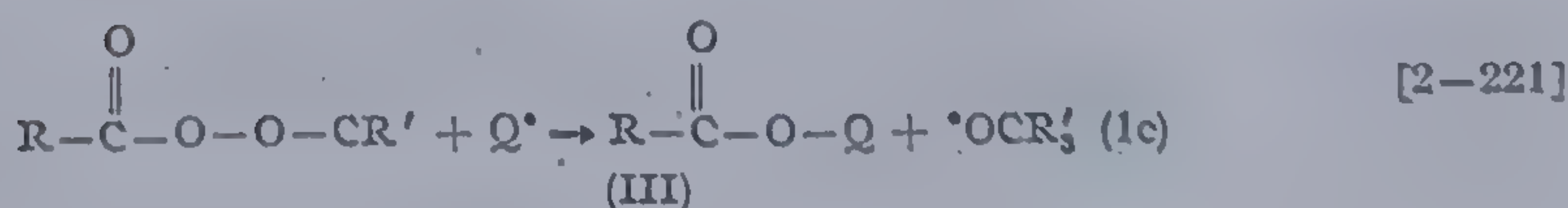
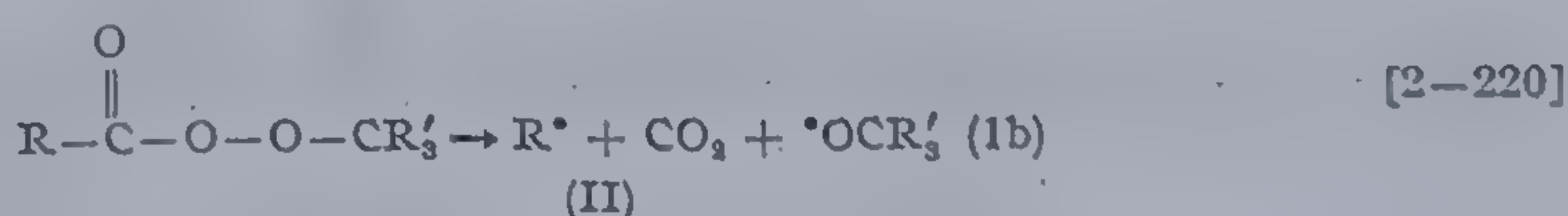
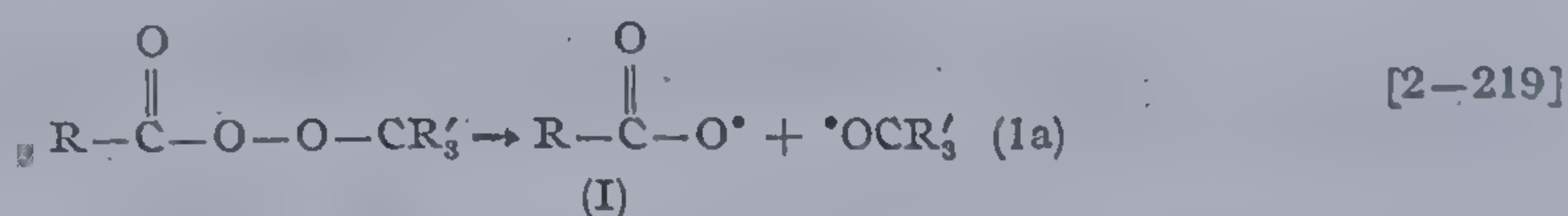
leculare. S-a dovedit chiar existența unui raport optim monomer-solvent, pentru care gradul de conversie și masa moleculară a polimerului obținut este maximă.

#### 2.5.4.6. Polimerizarea inițiată de radicali obținuți prin descompunerea unor substanțe chimice

O gamă întreagă de radicali inițiatori, utilizați pe scară largă în polimerizarea vinilică, rezultă prin modificarea diferitelor sisteme chimice. Cea mai simplă cale și de mult cunoscută este aceea a descompunerii combinațiilor conținând legături labile care sub acțiuni slabe — termice sau fotolitice, se descompun în radicali liberi. Cele mai cunoscute în această categorie sînt combinațiile peroxidice și azo. Exemplele devenite clasice ale descompunerii peroxidului de benzoil și bisazoizobutironitrilului au fost deja prezentate în paragraful referitor la obținerea radicalilor liberi.

Din clasa derivaților de tip peroxidic s-au studiat și utilizat în scopul polimerizării numeroase combinații. De menționat însă că energia de activare a descompunerii termice depășește 30 Kcal/mol ceea ce a determinat înlocuirea acestui mod de formare a radicalilor cu *fotodisocierea* sau găsirea unor sisteme, necesitînd cantități de energie mult mai reduse.

Dacă spre exemplu peroxidul de diterțiar butil este utilizabil doar la temperaturi de peste 100°, cel de benzoil în domeniul 60—80°C, peroxiesterii la aproximativ 60°C și doar uneori la temperatura camerei, combinațiile azo aproximativ în aceleași limite, sistemele redox coboară mult energia de activare. Literatura de specialitate, conține multe date privind descompunerea combinațiilor labile menționate, sub acțiuni termice dintre care unele de dată recentă [248—252]. S-a arătat astfel mecanismul descompunerii terțiarbutil peresterilor:





Din această schemă se constată că scindarea are loc simultan la legăturile  $—O—O—$  (I) și  $—C—C—$  (II), iar în condițiile ciocnirii cu un radical  $Q\cdot$  drumul descompunerii este (III).

#### 2.5.4.7. Inițiatori redox

Literatura de patente asupra polimerizării conține numeroase referiri la utilizarea inițiatorilor redox, de cele mai multe ori sub formă de rețete complexe implicând adausuri ce afectează mersul polimerizării sau proprietățile polimerilor, de pildă culoarea. Din cauza complexității acestor rețete mecanismul detaliat al reacțiilor este deseori necunoscut de aceea lucrarea de față se limitează la tipurile de bază ale inițiatorilor redox.

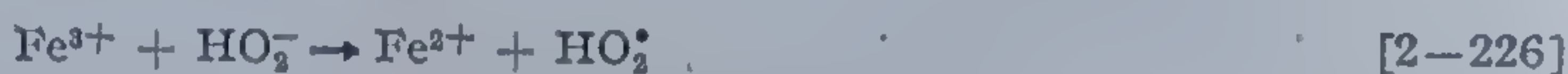
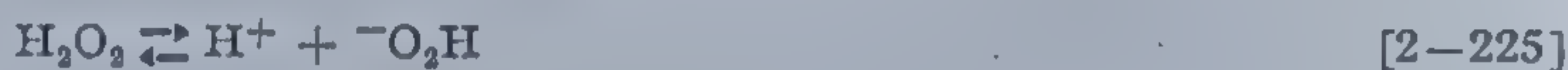
Sisteme redox din compuși peroxidici: cel mai cunoscut inițiator este sistemul  $Fe^{2+}—H_2O_2$ , bazat pe următoarele reacții:



sau



Radicalul  $\cdot OH$  este specia inițitoare [255] care însă în absența monomerului poate fi redus de către  $Fe^{2+}$  la  $\cdot OH$  sau intră într-o reacție înlănțuită cu apa oxigenată [253]. Asemănător pot fi oxidați și alți ioni metalici, spre exemplu  $Ti^{3+}$  [256]. Dacă mediul este metanolul radicalul inițiator poate fi  $HO\dot{C}H_2$  [257]. Inițierea decurge după schema:



Descompunerea unui număr de compuși peroxidici poate fi indusă și prin acțiunea reducătoare a unor substanțe anorganice. Astfel persulfatul de potasiu este redus la radical sulfat de către ionul  $Fe^{2+}$  [258—260]:



*Hidroperoxizii* pot fi reduși de ionii feroși, conform ecuației:



*Hidroperoxizii* cercetați au fost cel de *cumen* [260], 1,4-*izopropilcumen* [261] și 1,4-*mentan* [262]. Descompunerea *terțiarbutil hidroperoxidului* s-a studiat cu ioni  $Cu^+$  și  $Cu^{2+}$  sau  $Co^{3+}$ :



*Diacilperoxizii* (de acetil, benzoil) sînt de asemenea capabili să se descompună prin reducere cu ioni metalici:

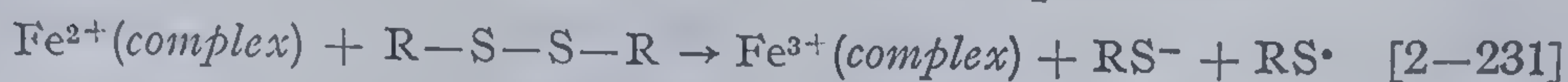




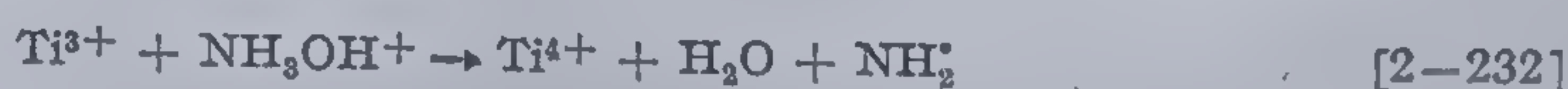
*Dihidroperoxizii* s-au folosit la prepararea copolimerilor bloc și grefați, inițiind polimerizarea unui monomer prin descompunerea termică, iar a celui de al doilea pe seama legăturilor peroxi rămase.

Radicali inițiatori rezultă și prin descompunerea oxidoreducătoare a sistemelor conținând componente analoage peroxizilor.

I. M. K o l t h o f f și c o l a b. [262] au sugerat că formarea radicalilor în sisteme disulfurice — citrat feros, decurge după schema:



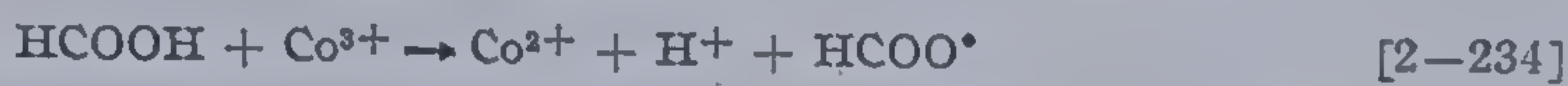
S-a arătat de asemenea că ionii metalici puternic reducători, ca  $\text{Ti}^{3+}$  produc radicali  $\text{NH}_2^\bullet$  din hidroxilamină în soluție acidă [264]:



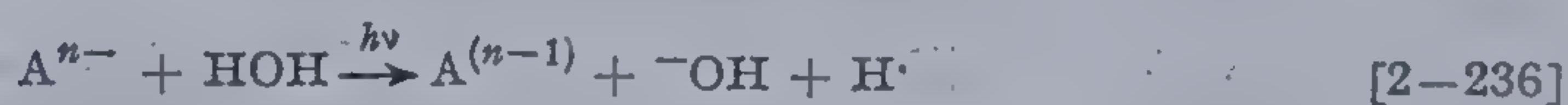
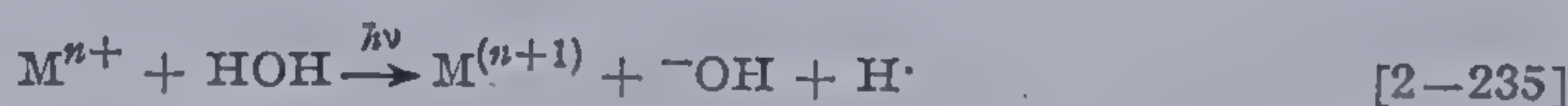
Radicali inițiatori rezultă la descompunerea termică a apei în prezența ionilor metalici puternic oxidanți:



și alte substanțe pot fi oxidate analog:



Domeniul în care ionii metalici sînt capabili să producă descompunerea apei este limitat, dar poate fi extins prin *fotoactivare*. I. S. D a i n t o n și A. G l. J a m e s au studiat descompunerea apei cu cationi și anioni hidratați ( $\text{M}^{n+}$ ), respectiv ( $\text{A}^{n-}$ ) [264]. Reacțiile ce se produc sînt:



În prezența monomerilor vinilici radicalii de hidrogen inițiază polimerizarea.

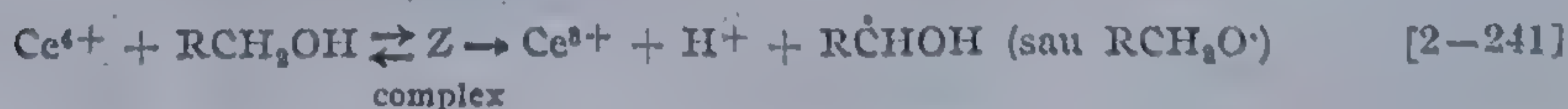
Alte perechi de ioni reprezentînd inițiatori fotosensibili sînt:  $\text{Fe}^{3+} \text{ } ^-\text{OH}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \text{ Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+} \text{ F}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+} \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \text{ H citric}^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+} \text{ Cl}^-$ ,  $\text{Ce}^{4+} \text{ OH}^-$ , mecanismul de inițiere fiind:



Alte sisteme generatoare de radicali, pe același principiu sînt:



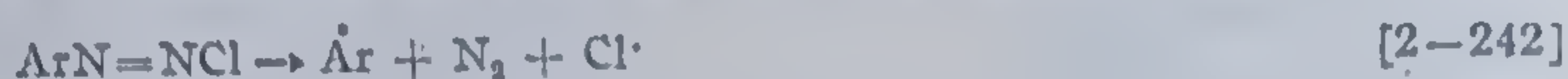
sau





Procesele redox descrise conțin specii anorganice solubile în apă fiind utilizabile la inițierea polimerizării în soluții sau emulsii apoase.

Recent, bazat pe același principiu s-au pus deja la punct alte numeroase sisteme oxido-reducătoare. Astfel, descompunerea sărurilor de diazoniu în mediu de acid hipofosforos realizată de H. W a r s o n [265]:



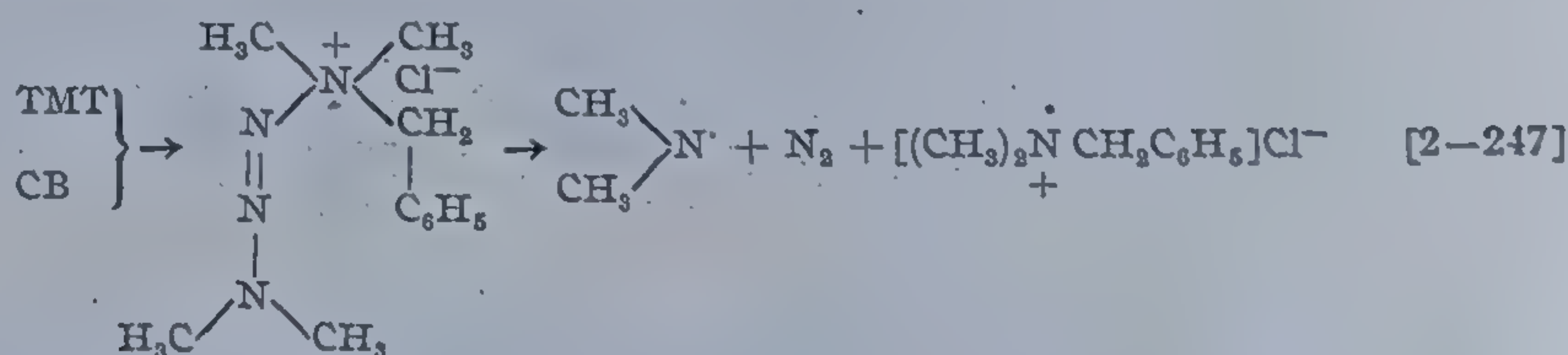
O altă schemă, ia în considerare formarea radicalilor aril conform reacțiilor:



lucrând în mediu de hipofosfit neutru de diazoniu. Introducând în sistemul de lucru și ioni cuprici, radicalii se formează conform schemei:



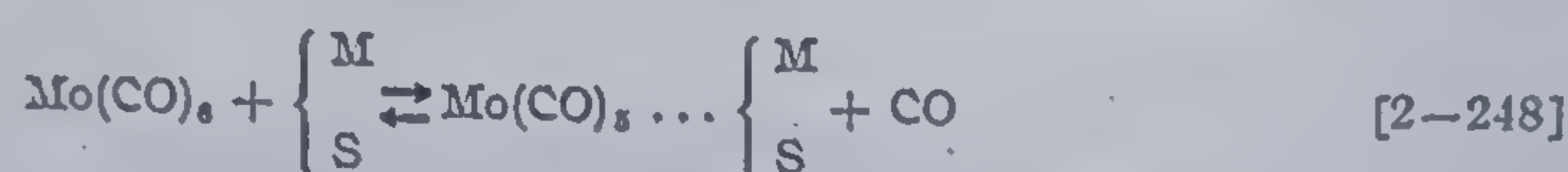
Recent a fost utilizat de către cercetătorii japonezi T. N a k a y a, Y. M a k i și M. I m o t o, ca sursă de radicali inițiatori, sistemul *tetrametiltetrazen* (TMT) — *clorură de benzil* (CB), energia de activare necesară fiind destul de redusă 11,4 Kcal/mol [266]:



O altă cale de inițiere a polimerizării vinilice, bazată pe utilizarea transferului electronic dintre două substanțe chimice este cea care pornește de la metale aflate în stare zerovalentă. În ultimii ani, s-au studiat numeroase asemenea sisteme, constând dintr-un metal în stare zerovalentă și diferiți liganzi de natura CO, fenilizonitril, trifenilfosfină, triaril și trialchilfosfiți, piridină și foarte recent amestecuri de derivați organo-metalici, sau chiar pulberi metalice activate și halogenuri organice [268, 269].



Procesul de formare al radicalilor în aceste sisteme reprezintă în esență un transfer de electroni de la metal către cea de a doua componentă, primul trecînd astfel la o stare superioară de oxidare, iar cea de a doua transformîndu-se într-un radical. De obicei aceste transformări nu se produc direct, ci metalul suferă o reacție intermediară, trecînd într-o formă mai reactivă. Acest stadiu se realizează fie prin înlocuirea unui ligand cu o altă moleculă potrivită (monomer) (reacție SN2), fie prin simplă disociere (SN1). Carbonilii de mangan și molibden, pot urma spre exemplu aceste două căi de reacție:



M, S, reprezintă monomerul, respectiv solventul. Este posibil ca și disocierea legăturilor Mn—Mn să contribuie la realizarea procesului, în cazul carbonililor de mangan [270].

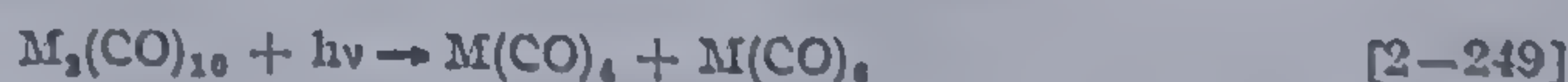
Viteza de inițiere produsă de către derivații care suferă transformarea [2-248] depinde de natura monomerului de unde rezultă caracterul selectiv al acestui tip de proces (Tabela 75).

Tabela 75

Selectivitatea în inițiere [271]

| Monomerul           | Valorile activităților de inițiere (Viteza de inițiere)<br>[carbonil] la 80°C, s <sup>-1</sup> |                         |
|---------------------|--|-------------------------|
|                     | Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>   | Mo(CO) <sub>6</sub>     |
| Stiren              | 5,2 · 10 <sup>-6</sup>   | 22,5 · 10 <sup>-6</sup> |
| Metacrilat de metil | 3,7 · 10 <sup>-6</sup>   | 94,6 · 10 <sup>-6</sup> |

Aceste sisteme privesc atât inițierea termică (cîteva reacții primare fiind trecute în tabela 76), cît și cea fotochimică, conform schemei propusă de C. H. Bamford [267]:



S-a presupus că M(CO)<sub>5</sub> produce o inițiere rapidă, de forma:

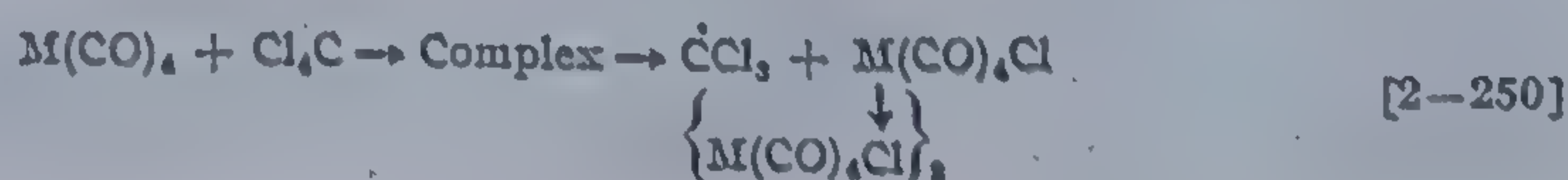


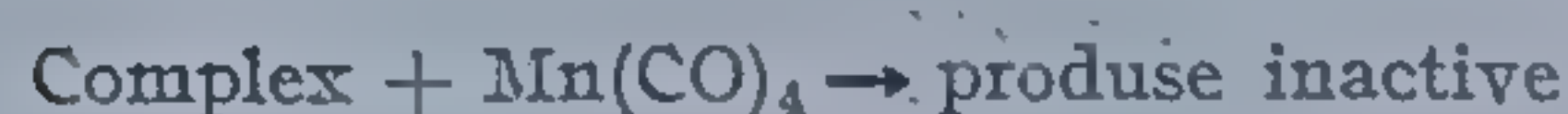
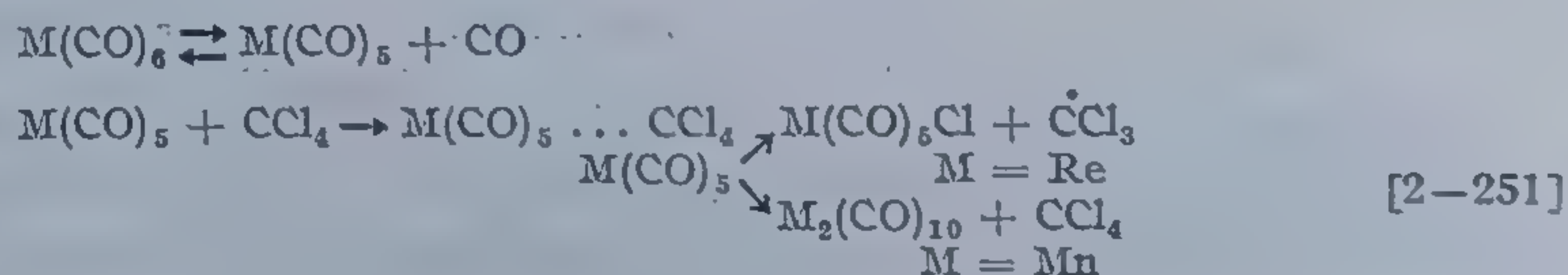


Tabela 76

## Reacții primare în inițierea termică cu carbonilii metalei

| SN <sub>1</sub>   | Trimi-<br>terea<br>bibl. | SN <sub>2</sub>  | Trimi-<br>terea<br>bibl. | Necunoscută  | Trimi-<br>terea<br>bibl. |
|---|--------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|
| Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>  | [271]                    | Mo(CO) <sub>6</sub>  | [274,<br>275]            | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>  | [279]                    |
| $  \begin{array}{ccc}  & \text{P(CH}_3)_3 & \\  & \nearrow & \searrow \\  (\text{CO})_4\text{Mo} & & \text{Mo(CO)}_4 \\  & \searrow & \nearrow \\  & \text{P(CH}_3)_3 &  \end{array}  $ | [273]                    | Mo(CO) <sub>5</sub> Py   | [276]                    | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> —<br>—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>               | [279]                    |
|   |                          | Cr(CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>                                  | [277]                    | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> —<br>—H(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H)              | [279]                    |
|   |                          | Mo(CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>                                  | [277]                    | Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>   | [280]                    |
| (CO) <sub>5</sub> Mo—P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> —P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | [273]                    | W(CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>                                   | [277]                    | Re <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> —<br>—(PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | [280]                    |
| ↓<br>Mo(CO) <sub>5</sub>  |                          | Ni(CO) <sub>4</sub> (?)  | [278]                    | Re <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> —<br>—[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | [280]                    |
|   |                          | Ni(CO) <sub>2</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | [281]                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>3</sub>  | [280]                    |
|   |                          | {Ni[P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> } <sub>4</sub>  | [282]                    |  |                          |
|   |                          | Pt[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>                   | [283]                    |  |                          |

în timp ce pentru M(CO)<sub>6</sub> s-au considerat reacțiile:



Activitatea inițiatoare a acestor sisteme depinde și de natura halogenurii utilizate și ea crește în ordinea [272]:

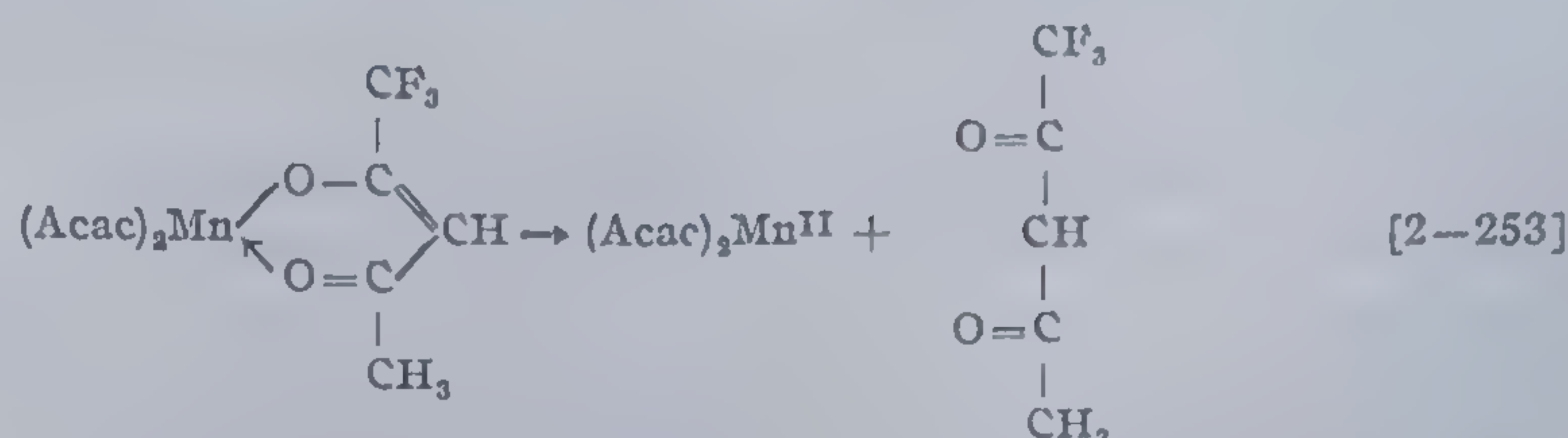


În anul 1962 E. M. Arnett și M. A. Mendelsohn [283] au dovedit capacitatea unor chelați metalici de a iniția polimerizarea. Ideea a fost continuată și dezvoltată ulterior de către E. G. Kasting și colab. [284] și C. H. Bamford și colab. [285].

În cazul chelaților de mangan, se presupune pe baza măsurătorilor de susceptibilitate magnetică că inițierea are loc prin reducerea Mn<sup>III</sup> → Mn<sup>II</sup>.



În esență este vorba de scindarea sub formă de radical, a unui ligand [286]:



*Acac* = acetilacetonat

Interesul manifestat pentru găsirea condițiilor de polimerizare a diferiților monomeri cu ajutorul chelaților metalici este determinat mai ales de capacitatea acestora de a asigura polimerizarea radicalică în mod selectiv.

Caracterul radicalic al polimerizării condus în prezența acestui tip de inițiator a fost dovedit prin calculul vitezei de polimerizare. Lucrând cu metacrilat de metil și acetilacetonat de mangan, la 80°C se găsește o expresie a vitezei de polimerizare ce atestă dependența acesteia de rădăcina pătrată a concentrației chelatului:

$$v = 1,05 \times 10^{-2} [\text{Mn}(\text{Acac})_2]^{1/2} \text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [2-254]$$

Prezența rădăcinii pătrate din concentrația inițiatorului sugerează un mecanism radicalic. Dacă transferul de lanț și întârzierea lipsesc, iar întreruperea decurge predominant prin disproporționare, se poate aplica ecuația obișnuită:

$$G\bar{P}_n \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2^2 [M]^2}{k_3} \quad [2-255]$$

în care:

$G\bar{P}_n$  — gradul de polimerizare mediu numeric;

$[M]$  — concentrația monomerului

$k_2, k_3$  — constantele vitezei de creștere și întrerupere.

Relația [2-255], dă pentru cazul concret studiat  $k_2 \cdot k_3^{-1/2} = 0,17 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ , valoare apropiată de cea obținută normal la polimerizarea radicalică, la 80°C a acestui monomer. Viteza de inițiere, corespunzătoare poate fi calculată cu ecuația:

$$v_i = 5,1 \times 10^{-5} [\text{Mn}(\text{Acac})_2] \text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [2-256]$$

iar energia de activare și factorul de frecvență au următoarele valori:

$$E = 26,2 \text{ Kcal/mol}; A = 8,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \quad [2-257]$$

Ideea polimerizării radicalice cu ajutorul chelaților metalici a fost extinsă și astfel verificată, la numeroși alți chelați și monomeri. S-au utilizat astfel derivați fluorurați ai acetilacetonatului de mangan  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{CO}:\text{CHCOCH}_3)_2$



[Mn(fAcac)<sub>3</sub>] și diferiți monomeri — stiren, acetat de vinil, nitril acrilat, semnalându-se interesante diferențe în comportare, precum rezultă din tabela 77.

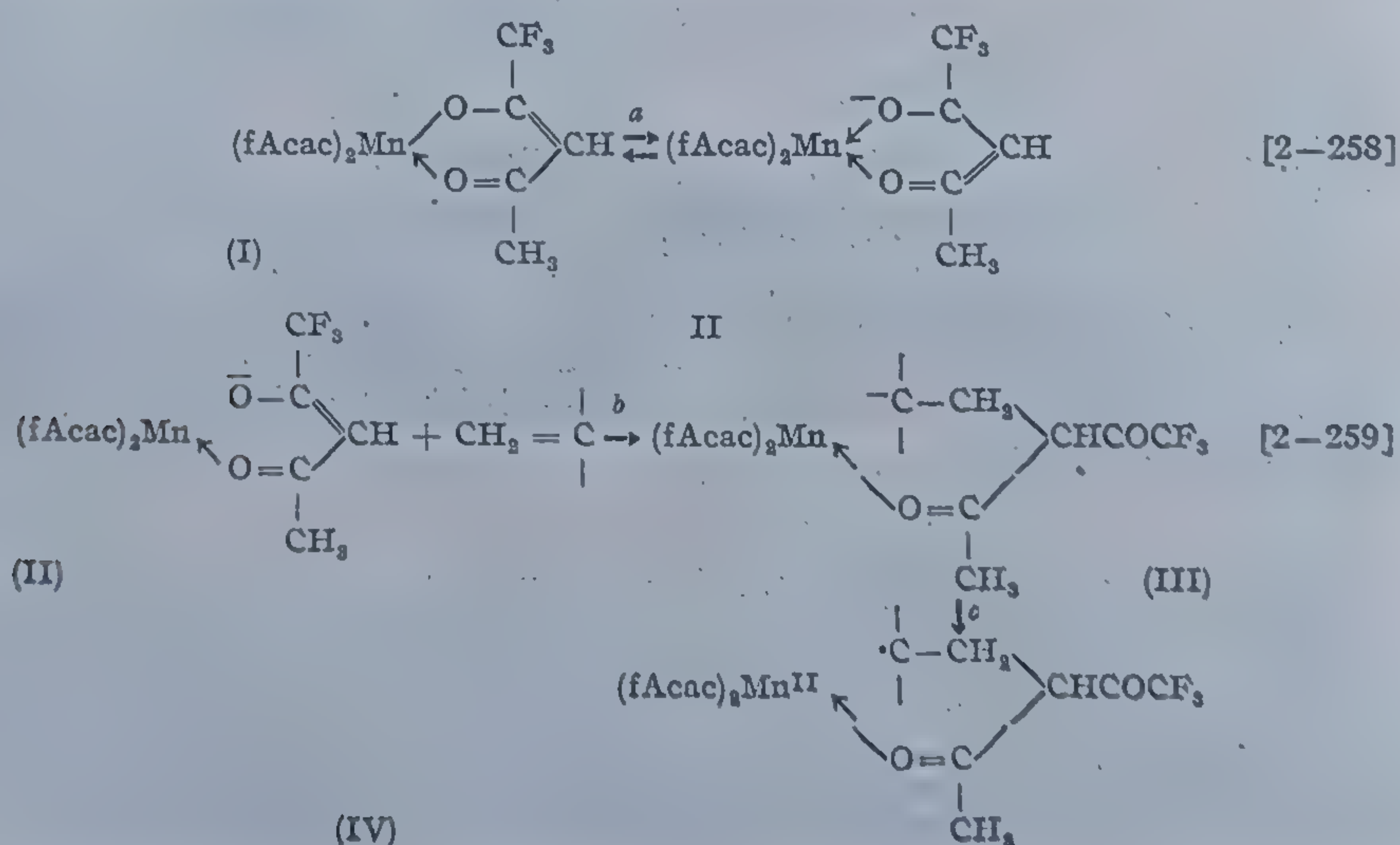
Tabela 77

Inițierea polimerizării cu Mn (Acac)<sub>3</sub> și Mn (fAcac)<sub>3</sub>

| Temperatura °C | Monomerul           | Chelat, conc. 10 <sup>4</sup><br>(mol·l <sup>-1</sup> )    | Viteza de polimerizare·<br>·10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---------------------|--|--|
| 80             | Stiren              | Mn(Acac) <sub>3</sub> 2,5<br>Mn(f*) Acac) <sub>3</sub> 2,5 | 34<br>1,6  |
| 60             | Acetat de vinil     | Mn(Acac) <sub>3</sub> 4,0<br>Mn(fAcac) <sub>3</sub> 4,0    | 190<br>38  |
| 80             | Metacrilat de metil | Mn(Acac) <sub>3</sub> 4,0<br>Mn(fAcac) <sub>3</sub> 4,0    | 210<br>530   |
| 60             | Acrilonitril        | Mn(Acac) <sub>3</sub> 5,8<br>Mn(fAcac) <sub>3</sub> 5,8    | 15<br>1090   |

\* f) — fluor

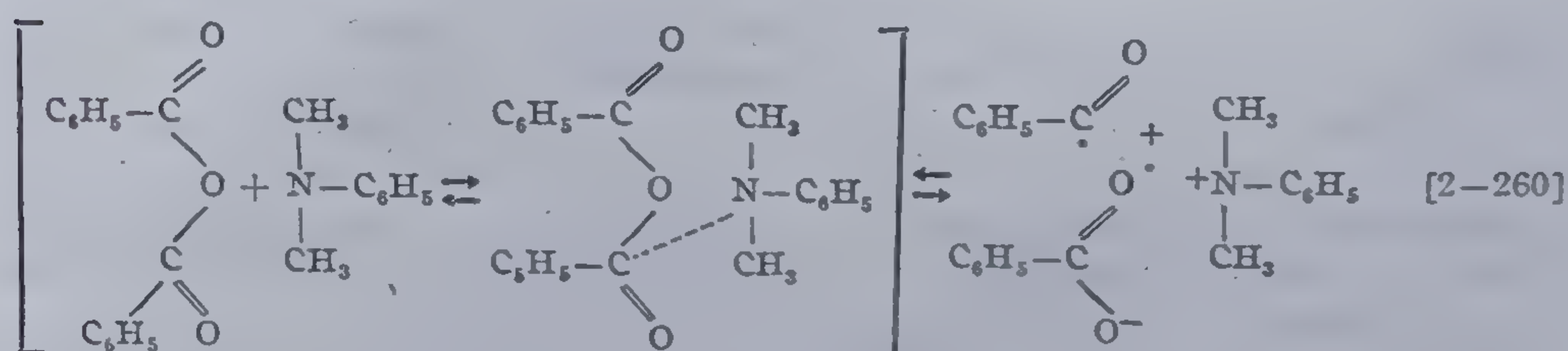
În cazul polimerizării metacrilatului de metil s-a găsit că Mn(fAcac)<sub>3</sub> — 1,1, 1-trifluoracetilacetonatul de mangan este mai activ de *f* ori față de Mn(Acac)<sub>3</sub>, energiile de activare corespunzătoare fiind de 26,2 Kcal/mol și 15,2 Kcal/mol. Caracterul selectiv al acestui mod de inițiere a polimerizării rezultă și din faptul că Mn(fAcac)<sub>3</sub> este total inactiv la polimerizarea acetatului de vinil, dar foarte activ în cazul acrilonitrilului. Această comportare este normală dacă se ia în considerare că inițierea cunoaște un prim stadiu puternic polar, mecanismul preconizat fiind următorul:





Stadiul (a) exprimă scindarea heterolitică a unei legături Mn—O, favorizată de forța atrăgătoare de electroni a grupei CF<sub>3</sub>. Un monomer dotat cu o puternică capacitate acceptoare de electroni, adăunează ușor generând specia activă (II), care suferă apoi un proces de oxidare efectuat de Mn<sup>III</sup> — prezent în moleculă și se transformă într-un radical inițiator (IV). Adiția anionică de tip (b) explică natura selectivă a inițierii. Probabil atracția de electroni de către atomul de metal, facilitează adiția monomerului, proprietățile polare ale acestuia rămânând de primă importanță.

Complecși cu transfer de sarcină, inițiatori, rezultă și prin interacțiunea anhidridelor cu aminele [287]. Cu acid benzoic și dimetilanilină, mecanismul de complexare și descompunere a complexului format în particule active, este următorul:



### 2.5.5. Reacția de creștere

Creșterea lanțului, cuprinde reacția elementară de bază a polimerizării radicalice; ea determină în mare măsură viteza de polimerizare, masa moleculară a compuşilor formați și mai ales structura catenelor.

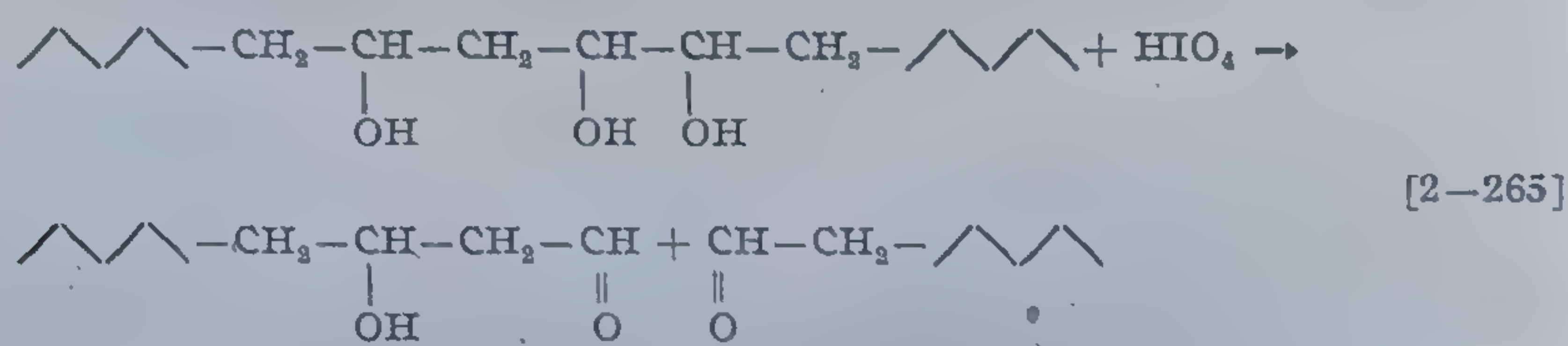
*Reacția de creștere*, comparativ cu cea de inițiere necesită o energie de activare mult mai scăzută, iar viteza corespunzătoare ( $v_2$ ) este de asemenea în mai mică măsură dependentă de temperatură. Acest fapt prezintă importanță pentru relația temperatură — grad de polimerizare căci acesta din urmă este proporțional cu viteza de creștere și întrerupere.

Factor dominant, cu influență asupra structurii polimerilor este modul de adiție al monomerilor, pentru care există patru posibilități:





Dacă propagarea are loc exclusiv prin [2—261] și [2—263] polimerul se caracterizează printr-o structură regulată, numită cap-coadă sau structură tip 1, 3. Reacțiile [2—262] și [2—264] conduc la reunirea cap-cap și coadă-coadă a unităților structurale, iar participarea combinată a tuturor acestor modalități imprimă o structură întâmplătoare lanțului polimer. Literatura de specialitate atestă că polimerizarea radicalică decurge predominant prin adiția cap-coadă [288—289]. Încă înainte de anul 1935 H. S t a u d i n g e r și A. S t e i n h o f f e r au arătat că prin distilarea distructivă a polistirenului, rezultă o serie de produse conținând grupe fenil, ce alternează cu atomi de carbon, în timp ce combinații caracterizate prin grupe fenil ce succed un număr de atomi de carbon, n-au putut fi evidențiate. Numeroși polimeri, au fost supuși unor reacții chimice în scopul demonstrării existenței substituenților 1,2 și 1,3 [290, 291]. Rezultă că vitezele cu care se efectuează reacțiile [2—261] — [2—264] au valori diferite. În cazul poli(acetatului de vinil) acest fapt a fost dovedit de P. F l o r y și F. L e u t n e r [292]. Dacă poli(alcoolul vinilic) obținut prin hidroliza poli(acetatului de vinil) se tratează cu acid periodic — reactiv specific pentru grupările 1,2-glicolice, se scindează legătura C—C în acel loc al catenei la care acești atomi de carbon conțin grupele hidroxilice, grupa alcoolică oxidându-se la aldehydică:

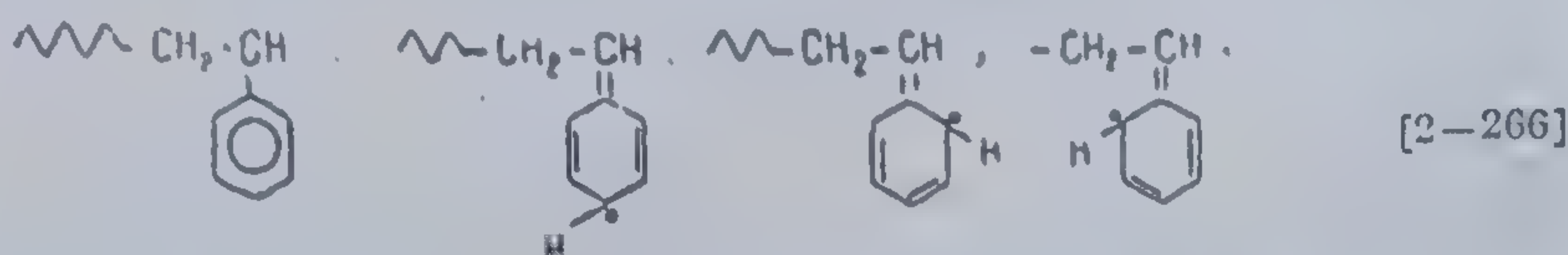


Hidroxilii izolați nu se oxidează cu acid periodic. Astfel, scăderea masei moleculare a poli(alcoolului vinilic) după tratarea sa cu acid periodic permite determinarea fracțiunii în structuri „cap-coadă” existente în poli(acetatul de vinil) inițial, deci a raportului dintre vitezele reacției [2—262] și {[2—261], [2—262]}. Experiențe conduse în intervalul 25—110°C arată că acest raport crește cu temperatura fără să depășească valoarea 0,02. Diferența dintre energiile de activare a acestor două procese este 1300 cal/mol, iar raportul exponenților 0,1.

Metoda rezonanței magnetice de înaltă rezoluție, permite pentru câteva tipuri de polimeri stabilirea microstructurii catenelor macromoleculare [293, 294]. S-a arătat astfel că în poli(fluorura de vinil) obținută prin polimerizare radicalică, 95% din unitățile structurale adăunează „cap-coadă” iar 5% formează fragmente  $\diagup \diagdown \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \diagup \diagdown$ . Rezultă că final, se produce rapid adiția „coadă-coadă”, restabilindu-se structura inițială a radicalului. Preferința pentru sistemul „cap-coadă” este explicabilă prin desfășurarea reacțiilor [2—261] și [2—263]. Prima este mai probabilă decât cea de a doua căci radicalul produs în acest caz este mai stabil decât cel realizat de reacția [2—263], stabilizarea efectuându-se prin



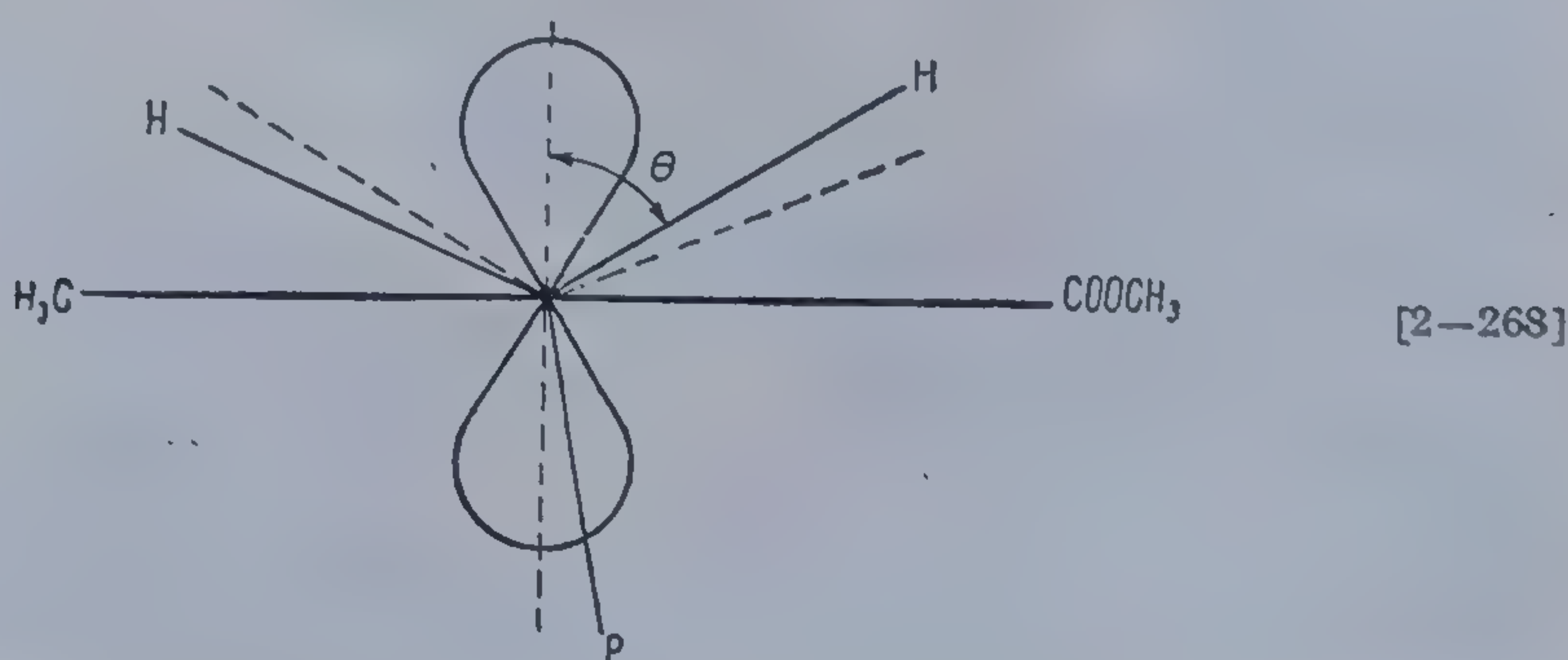
grupele substituente ale atomului de carbon asociat cu electronul neîmperecheat. Astfel radicalul polistirenului poate fi scris:



Dovada directă că propagarea se desfășoară pe calea [2-261] a fost obținută prin metoda RES. În cazul poli(metacrilatului de metil) s-a înregistrat un spectru RES caracterizat prin nouă linii din care s-a conchis că *radicalul promotor* este [295, 296]:



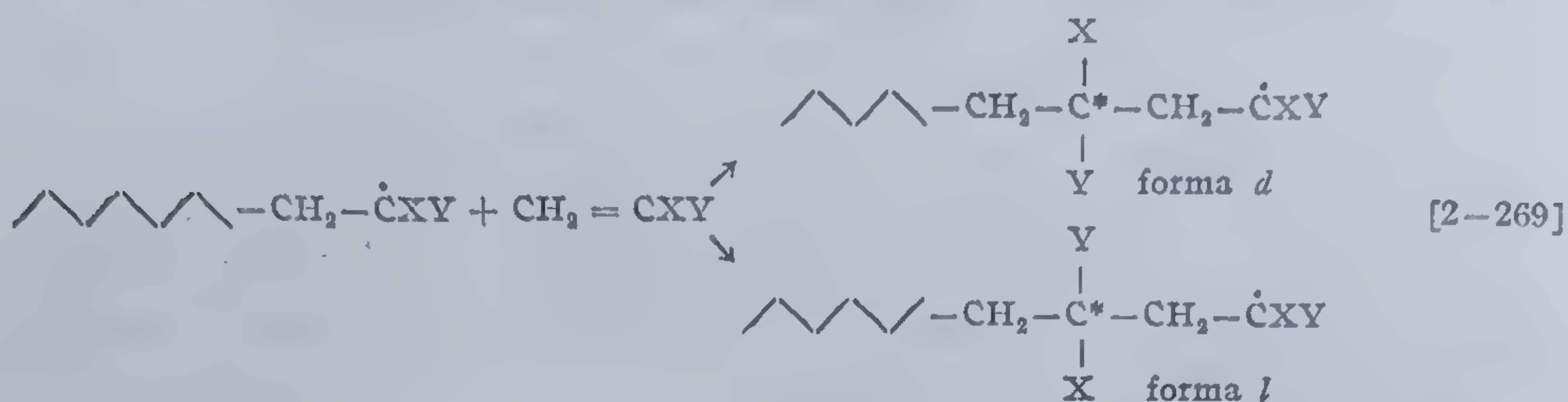
S-au produs ulterior, considerabile dezbateri în legătură cu atribuirea acestui spectru unui singur [296-298], sau mai multor radicali [299]. Un studiu asupra diferitelor probe deuterate de metacrilat de metil, a arătat prezența mai multor specii radicalice [300-302]. M. C. R. S i m o n s [300] a demonstrat că spectrul RES conținând 9 linii trebuie interpretat în termenii unui radical cu două conformații preferate, rezultând prin rotirea  $\text{C}_\alpha\text{---}\text{C}_\beta$  [2-268]. Unghiul  $\theta$ , având valori diferite ([2-268]), reprezintă de fapt o proiecție a structurii [2-267], realizată privind în lungul axei  $\text{C}_\alpha\text{---}\text{C}_\beta$ :



Cercetări ulterioare confirmă apariția unei conformații preferate, rezultând din rotirea împiedicată în jurul legăturii  $\text{C}_\alpha\text{---}\text{C}_\beta$  [303, 305]. Se pare că cele două conformații preferate, corespunzătoare macroradicalilor studiați, corespund unei oarecare torsionări a legăturii  $\text{C}_\alpha\text{---}\text{C}_\beta$  (de aproximativ  $5^\circ$ ) față de poziția simetrică;  $\theta = 65^\circ$ . Conformații similar restrictate s-au observat și la polimerii obținuți în fază solidă din acid metacrilic [306-307] sau metacrilat de baria [308].



În polimerii obținuți din cei mai mulți monomeri vinilici, prin adiția obișnuită cap-coadă, fiecare atom de carbon din lanțul macromolecular este asimetric, structura catenei reprezentând configurații *d* și *l* corespunzătoare acestor centre de asimetrie:



În polimerizarea radicalică, aceste două forme sînt controlate de interacțiunile sterice și electronice ale substituienților. Conform nomenclaturii propuse de G. Natta și Colab. [309, 310], catenele macromoleculare în care atomiide carbon asimetrici au aceeași configurație (*d* sau *l*) se numesc *izotactice*, cele în care se produce alternarea lor, *sindiotactice*, iar dispunerea întîmplătoare generează lanțuri *atactice*. În lumina acestei definiții, toți polimerii obținuți prin mecanisme radicalice sînt *atactici*.

G. Natta descrie tacticitatea prin legarea unităților vecine în lanț, considerînd că două dintre ele sînt *izotactice* atunci cînd atomii de carbon asimetrici au aceeași configurație și *sindiotactice* dacă sînt opuse. *Unitatea de tacticitate* este în acest caz *diada* (două unități structurale vecine). F. A. Bovey și G. V. D. Thiers [311] apreciază tacticitatea analizînd trei unități succesive, denumite *triade*. Ei definesc ca *izotactici* polimeri de forma *ddd* sau *lll*, *sindiotactici* cei *ldl* sau *dld*, iar *heterotactici* de forma: *ddl*, *dll*, *lld* sau *ldd*. O asemenea definiție este convenabilă pentru studii structurale cu ajutorul RMN, ajutînd identificarea substituienților la atomul de carbon  $\alpha$  și stabilirea experimentală a proporțiilor cu care intervin secvențele de un anumit tip.

Din considerente teoretice, încă în anul 1944 M. L. Huggins [312] a putut prezice că stereospecificitatea macroradicalilor în creștere va fi mai pronunțată la temperaturi mai scăzute.

Cercetarea stereospecificității catenelor macromoleculare, a condus la ideea că *polimerizarea sindiotactică energetic* este favorizată. Ne vom aștepta deci ca energiile de activare pentru propagarea *izotactică* și *sindiotactică* să fie diferite și ca o *sindiotacticitate* crescută să se manifeste în polimerii sintetizați la temperaturi scăzute. B. D. Coleman [313] a definit două probabilități  $\alpha$  și  $\beta$  corespunzătoare apariției structurilor *izo-* și *sindiotactice*, îndeplinind condiția  $\alpha + \beta = 1$  cînd aranjarea *sindiotactică* este favorizată  $\beta > \alpha$  deci  $\beta > 1/2$ .

F. A. Bovey și G. V. D. Thiers au definit un parametru  $\sigma$  ca probabilitate de adiție a unei unități structurale la un lanț macromolecular, păstrînd aceeași configurație cu cea anterioară și realizînd deci un aranjament *izotactic* ( $\sigma$  este în fond același cu  $\alpha$ ). Aplicînd calcule elementare statistice, bazate pe ecuația lui Bernoulli, admițînd că  $\sigma$  este controlat



doar de configurația unității terminale și neafectat de unitatea penultimă, se poate scrie:

$$P_i = \sigma^2 \quad [2-270]$$

$$P_s = (1 - \sigma)^2 \quad [2-271]$$

$$P_h = 2(1 - \sigma)\sigma \quad [2-272]$$

unde:  $P_i$ ,  $P_s$ ,  $P_h$  — probabilitățile de formare a secvențelor triade *izo*-, *sindio*- și *heterotactice*. Din studiile RMN asupra poli(metacrilatului de metil), F. A. Bovey și G. V. V. Thiers au reușit să obțină valorile  $P_i$ ,  $P_s$ ,  $P_h$ . S-a găsit, că polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil este descrisă de o singură valoare a lui  $\sigma$ , dependentă doar de temperatură în intervalul  $-78^\circ - +100^\circ\text{C}$  [311, 314]. Din această dependență se estimează diferența în activare a entalpiilor și entropiilor pentru propagarea

*izo* — și *sindiotactică*:  $\Delta(\Delta H_p^+)$  și  $\Delta(\Delta S_p^+)$  unde:

$$\Delta(\Delta H_p^+) = \Delta H_i^+ - \Delta H_s^+ \quad [2-273]$$

$$\Delta(\Delta S_p^+) = \Delta S_i^+ - \Delta S_s^+ \quad [2-274]$$

au putut fi calculate, obținându-se respectiv valorile:  $(\Delta H_p^+) = 775 \pm 75$

cal/mol și  $\Delta(\Delta S_p^+) = 0,0 \pm 0,1$  ue [314]. Luînd în considerare un spectru mai larg de condiții T. G. Fox și H. W. Schnecko [315] au confir-

mat valabilitatea lui  $\sigma$  la o singură valoare a sa, obținînd  $\Delta(\Delta H_p^+)$  și  $\Delta(\Delta S_p^+)$  respectiv  $1,07 \pm 0,05$  Kcal/mol și  $0,99 \pm 0,10$  ue. Nu s-au cercetat în amănunt efectele produse de variația temperaturii de polimerizare. Totuși din spectrele RMN și IR, rezultă că neregularitățile scad pe măsura micșorării temperaturii de polimerizare [316, 317]. Același efect se poate obține și prin conducerea polimerizării într-un anumit solvent [318], dar în acest caz, probabil pe seama reducerii ramificării sau a masei moleculare a polimerului [319, 320].

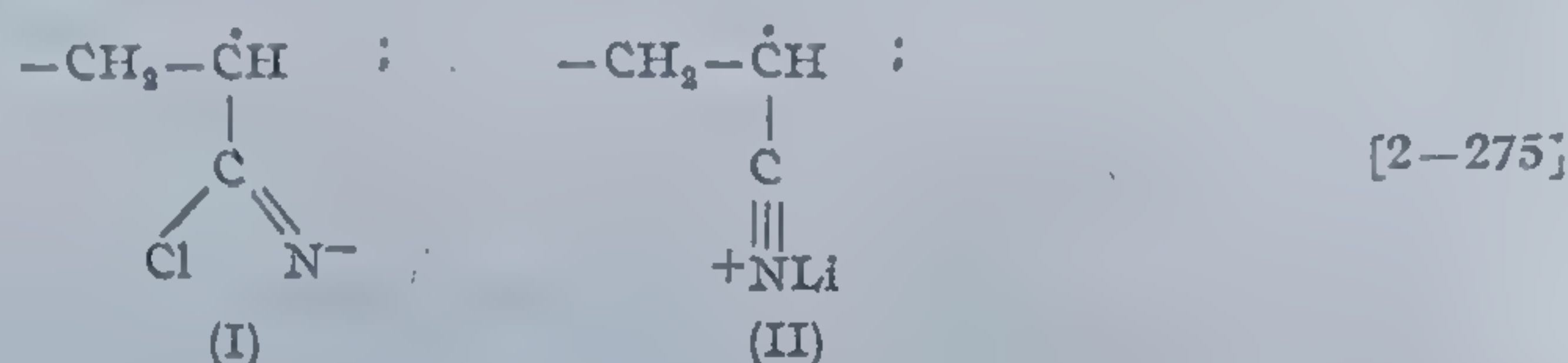
S-a dovedit o preferință pentru propagarea *sindiotactică* la anhidrida metacrilică [321] favorizată în domeniul de  $pH = 2-10$  [322]. Mai mult, s-a putut dovedi că raportul constantelor vitezelor de propagare *izo*- și *sindiotactică*, scade pe măsura creșterii  $pH$ -lui, tendința pentru adiția *sindiotactică* fiind mai mare între speciile fără sarcină electrică decît între cele încărcate negativ.

Pe baza unei analize detaliate a structurii la numeroși compuși macromoleculari, a rezultat concluzia că în polimerizarea radicalică se manifestă în genere preferința pentru adiția *sindiotactică*, atunci cînd se lucrează la temperaturi scăzute și în absența interacțiunilor electronice. S-a arătat de asemenea că proporțiile relative de legături *izo*- și *sindiotactice*, în poli-



merii preparați prin polimerizarea radicalică, cât și dependența lor de temperatură, pot fi prezise din considerații asupra configurațiilor macroradicalului în creștere, rezultând din rotirea împiedicată a legăturilor C—C din partea terminală a lanțului macromolecular [324].

Sînt de discutat, pe lîngă cele expuse, cîteva particularități ale reacției de creștere, atunci cînd alături de inițiatori sistemul mai conține și alte adausuri [286], de exemplu săruri anorganice. Astfel în condițiile polimerizării nitrilului acrilic, inițiată cu bisazoizobutironitril, la temperatura de 60°C, un adaus de 0,3 mol·l<sup>-1</sup> *clorură de litiu*, dublează viteza etapei de creștere, constanta vitezei de întrerupere rămînînd neafectată; sau lucrînd cu sistemul de inițiere trietilamină — CBr<sub>4</sub>, la adăugarea unei mici cantități de I<sub>2</sub>Cl se remarcă o creștere importantă a constantei de transfer. Aceste rezultate, se dau pe seama formării unui complex între sare și radicalii în creștere, de forma:



Dintre acestea, complexul (I) cu o încărcare negativă, poate reacționa mai rapid decît radicalul necomplexat, cu legătura dublă a monomerului. S-a constatat că numai o parte mică din radicali formează complecși, în așa fel, că deși speciile (II) propagă relativ lent polimerizarea nu se va produce o scădere sensibilă a vitezei de polimerizare.

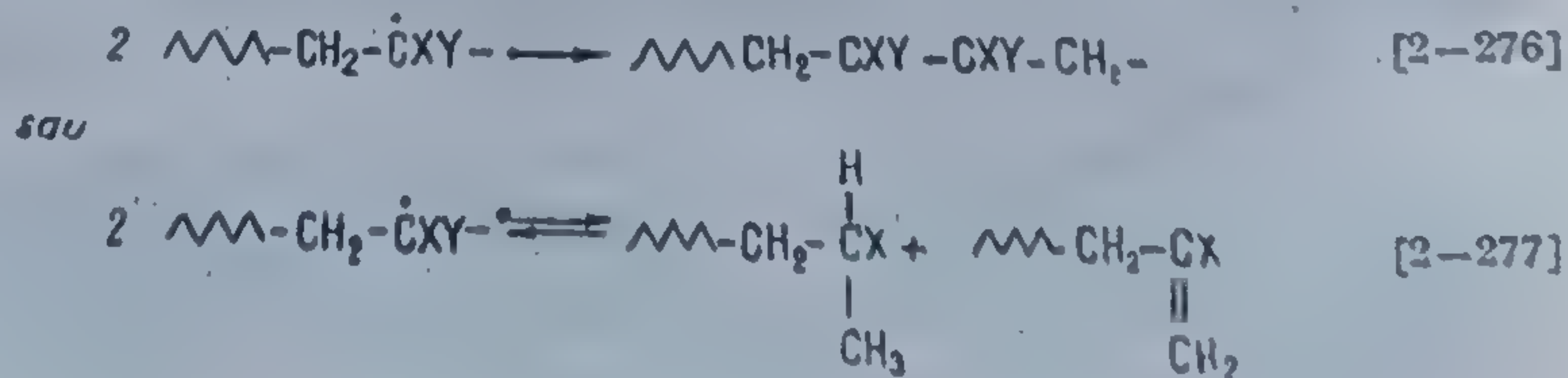
Prezența în sistemele *monomer-inițiator* a altor săruri cu efecte similare asupra reacției de creștere au fost cercetate de M. I m o t o și c o l a b. [325, 326].

### 2.5.6. Reacția de întrerupere [49]

Ultima etapă a polimerizării radicalice este întreruperea sau stabilizarea reciprocă a particulelor active. Există mai multe modalități de realizare a acestei reacții.

#### 2.5.6.1. Întreruperea bimoleculară

Întreruperea reciprocă, a doi macroradicali în creștere prin ciocniri bimoleculare se poate desfășura pe două căi — *recombinare* și *disproporționare*:





care au ca rezultat formarea a două sau respectiv unei singure macromolecule. Metoda de întrerupere manifestă o influență deosebită asupra unor aspecte ale polimerizării radicalice. Astfel, raportul dintre gradul mediu de polimerizare și lungimea lanțului cinetic variază de la unitate, atunci când întreruperea se realizează exclusiv prin disproporționare, la 2 când are loc recombinarea, sau la valori intermediare dacă participă ambele mecanisme la realizarea ultimului stadiu al polimerizării. În mod similar este afectată distribuția masei moleculare în polimer. Raportul dintre masele moleculare medii și gradul mediu de polimerizare ia valorile 2 sau 1,5 după cum este vorba de o disproporționare sau recombinaare completă.

Reacția de întrerupere introduce de asemenea o concentrație mică de grupe necaracteristice în polimer. S-a arătat, că etapa de creștere se desfășoară de obicei printr-un mecanism predominant cap-coadă, radicalii terminali conținând grupul „cap”. Întreruperea prin recombinaare conduce deci la doi polimeri caracterizați în principal prin secvențe cap-cap, în timp ce disproporționarea realizează două catene — una saturată, alta nesaturată.

Atunci când structurile cap-cap derivă din monomeri ce conțin substituenți este caracteristică apariția efectelor sterice, iar legăturile nesaturate formate prin disproporționarea radicalilor pot deveni reactive în anumite condiții, de unde rezultă că tipul întreruperii poate influența proprietățile polimerului. Spre exemplu dacă în grupele finale ale poli(metacrilatului de metil) apar funcții nesaturate, el va fi mai ușor susceptibil la distrucția termică [327].

În genere se consideră că întreruperea nu decurge exclusiv printr-un singur mecanism, ci cele două mecanisme participă simultan în proporții diferite. S-au făcut încercări de a stabili cota de participare a fiecăreia dintre cele două reacții la realizarea stabilizării reciproce a particulelor active. B. B a y s a l și A. V. T o b o l s k y [328] arată că acest lucru este posibil atunci când unii parametri cinetici cum ar fi viteza de inițiere și lungimea lanțului cinetic, pot fi determinate prin metode diferite.

Informații asupra modului de întrerupere se pot obține de asemenea prin utilizarea unui radical primar ce conține o grupă funcțională (carboxilică, hidroxilică, etc.) care devine elementul terminal al catenei după ciocnirea celor două particule active [329, 230]. După izolarea și determinarea masei moleculare a polimerului, capetele conținând grupe funcționale se cuplează cu un reactiv bifuncțional adecvat, rezultând astfel creșterea masei moleculare a polimerului. Dacă întreruperea s-a realizat prin disproporționare, masa moleculară nu trebuie să crească mai mult decât cu un factor doi, în timp ce recombinaarea determină creșteri mult mai însemnate.

Așa cum s-a arătat deja, mecanismul întreruperii afectează forma distribuției maselor moleculare. Principial deci trebuie să fie posibilă deducerea mecanismului de întrerupere prin cercetarea distribuțiilor moleculare determinate teoretic și experimental, aplicând diferite tehnici de fracționare.

În anumite împrejurări recombinaarea poate fi detectată prin reacții de grefare. P. W. A l l e n și c o l a b. [331] au arătat că dacă polimerizarea metacrilatului de metil, inițiată cu bisazoizobutironitril-mareat se conduce



în prezență de poli(*trans*izopren), grefarea nu apare prin interacțiunea radicalilor corespunzători. Dacă însă se adaugă mici cantități de peroxid de benzoil nemarcat, grefarea se realizează și produsul format posedă o anumită activitate provenită din bisazoizobutironitrilul marcat legat pe calea întreruperii prin recombinaare.

O metodă mai recentă utilizând reacțiile de grefare și reticulare, capabile să dea informații cantitative, au la bază folosirea unui *prepolimer* ca inițiator [332]. Dacă sistemul inițiator este constituit dintr-un *prepolimer* conținând grupări halogenate și un carbonil metalic, inițierea se desfășoară prin extragerea unui atom de halogen, lanțul în creștere fixându-se la *prepolimer*. Întreruperea prin disproporționare va produce exclusiv *polimerii grefați*, pe când combinarea — *compuși reticulați*. Folosirea unui *prepolimer* a cărui constituție inițială este cunoscută, dă posibilitatea stabilirii tipului de întrerupere. Astfel, pe de o parte, numărul de legături necesare formării rețelei tridimensionale, se deduce din teoria gelifierii, iar pe de altă parte, măsurând durata necesară realizării acestei reacții este posibilă determinarea vitezei de formare a radicalilor ce stau la baza reticulării, care comparată cu viteza totală de inițiere dă informații cu privire la reacțiile de combinare și întrerupere.

O altă cale menționată în literatura de specialitate, ce poate fi folosită în același scop este *studiul radicalilor model* [333] dar rezultatele nu pot fi cantitative căci compararea radicalilor mici poate fi mult influențată de efectele grupelor finale.

Cei mai utilizați monomeri în studiile de caracterizare a mecanismului de întrerupere sînt stirenul și metacrilatul de metil. Cîteva rezultate obținute sînt cuprinse în tabela 78. Se pare totuși că nu este posibilă determinarea

Tabela 78

Raportul  $k_{3c}/k_{3d}^{**}$  în polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil [49]

| $t^{\circ}\text{C}$ | [336] | [337] | [338] | [332] |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| 0                   | 0,67  | —     | —     | 0,49  |
| 25                  | 0,44  | —     | —     | —     |
| 40                  | —     | —     | 2,27  | —     |
| 60                  | 0,17  | —     | 1,33  | —     |
| 80                  | —     | 0,74  | 0,77  | 0,23  |

\*  $k_{3c}$  — constanta vitezei de întrerupere prin combinare

\*\*  $k_{3d}$  — constanta vitezei de întrerupere prin disproporționare

mecanismului întreruperii în baza argumentelor sterice, pentru orice mecanism de inițiere (aplicat chiar acestor doi monomeri), căci se știe că radicalii etil, se inactivează pe ambele căi, atunci cînd se lucrează în fază lichidă și gazoasă [334, 335].



## 2.5.6.2. Întreruperea prin difuzie

Primul indiciu că procesele de difuzie sînt importante în întreruperea bimoleculară a macroradicalilor este interpretarea *efectului de gel* (T r o m s d o r f f-N o r r i s h) denumit și de *autoaccelerare*, care se observă la un număr de polimerizări, conduse la conversii finite. Se consideră că ridicarea pronunțată a vîscozității asociată cu polimerizările avînd conversii mari, reduce viteza de difuzie a radicalilor în creștere și a reacției de întrerupere, determinînd astfel creșterea vitezei în etapa de propagare. În prezent se cunosc multe reacții controlate prin difuzie, chiar în stadiul inițial al polimerizării. Argumentele care justifică această idee rezultă pe de o parte din determinarea energiilor de activare aparținînd etapei de întrerupere, care în genere au valori mici și de același ordin de mărime cu cele caracteristice difuziei solventului, iar pe de altă parte, din stabilirea constantelor vitezei de întrerupere pentru diferite specii radicalice, care în cele mai multe cazuri, sînt foarte asemănătoare. Se pare că în numeroase polimerizări întreruperea este controlată în principal prin difuzie și în mai mică măsură prin structura chimică a speciilor active [339]. Determinarea constantelor de întrerupere în cazul metacrilatului de metil pe un domeniu de vîscozități cuprins între 0,40—1000 cP, utilizînd amestecuri de solvenți arată că la 40°C, acestea sînt invers proporționale cu vîscozitatea solventului [340, 341], fapt confirmat și de calculele teoretice efectuate de R. D. B u r k h a r t [342]. Din constatări teoretice rezultă [342] că pentru catene flexibile constanta vitezei de întrerupere este strict invers proporțională cu vîscozitatea solventului, iar la cele rigide, apar abateri mai mult sau mai puțin importante (spre exemplu la acrilatul de butil [340] și la o serie de metacrilati de alchil [341]). O examinare detaliată a *curbei conversie-timp* caracteristică polimerizării metacrilatului de metil arată că în stadiul inițial constantele de întrerupere cresc cu conversia, cauzînd o scădere mai mare a vitezei decît cea evaluată din consumul reactanților [341]; constanta scade ulterior cu creșterea vîscozității. Pentru a explica o asemenea comportare se iau în considerare *două procese de difuzie*: *primul se consideră difuzia centrelor de greutate ale catenelor macromoleculare, controlată de mișcările de translație ale moleculelor*. Pe măsura creșterii concentrației în polimer, forma de încolăcire a polimerului variază și afectează difuzia determinată de mișcările de translație. Creșterea vitezei observată în primele stadii ale polimerizării metacrilatului de metil se explică prin scăderea tendinței de încolăcire a lanțurilor care cauzează creșterea difuziei prin translație și îmbunătățirea constantelor de întrerupere. [339, 341]. *Al doilea proces de difuzie denumit „segmental” constă în difuzia radicalilor finali de la capătul încolăcit al catenei, într-o situație favorabilă de reacție*. Difuzia segmentală scade cu creșterea vîscozității solventului și reduce constanta vitezei de întrerupere în medii vîscoase [341]. Atunci cînd difuzia segmentală controlează viteza totală a reacției, întreruperea prin difuzie nu poate fi studiată prin evaluarea creșterii vîscozității mediului datorită formării polimerului, căci valoarea



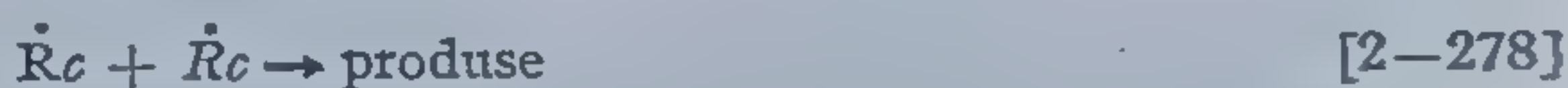
globală a acestei mărimi este dată atât de interacțiunile dintre catenele încolăcite cât și de împiedicarea difuziei segmentale.

Înteruperea controlată prin difuzie a fost stabilită pentru un număr de monomeri [343]. S-a arătat, că deși reacția radicalilor cu catenă lungă este controlată de difuzia segmentului final, există suficiente posibilități de deplasare a moleculelor mici. Spre exemplu la polimerizarea metacrilatului de metil reacția nu este controlată de difuzie la o conversie de 40% [344].

Un caz limită al întreruperii controlată prin difuzie se întâlnește la polimerizările în care polimerul format precipită în timpul creșterii, radicalii rămânând imobilizați în masa solidă obținută. Un efect similar se cunoaște la procesele conduse în solvenți în care catenele macromoleculare sînt puternic încolăcite. Întreruperea controlată de difuzie, în asemenea cazuri, este în mai mare măsură afectată de tipul de solvent, decît de vîscozitatea mediului [345].

#### 2.5.6.3. Întreruperea prin radicali primari

Înteruperea prin radicali primari se neglijează de cele mai multe ori în redarea schemelor cinetice, căci apare în mod normal la polimerizările în fază omogenă, la viteze mari ale inițierii și concentrații ridicate ale monomerului. Reacțiile de bază ce se iau în considerare la analiza întreruperii prin radicali primari sînt:



$\dot{R}_c$  — radicali din molecule diferite (inițiator spre ex.)

$\dot{R}_n$  — macroradical în creștere

O analiză cinetică completă a unei scheme de reacție, incluzînd întreruperea prin radicali primari, conduce la relații complicate. În tratarea cinetică obișnuită, relațiile de întrerupere prin radicali primari sînt privite ca speciale, recurgîndu-se de obicei la simplificări [346—351]. Atunci cînd radicalii primari participă la reacția de întrerupere, apar o serie de efecte cu totul caracteristice: viteza polimerizării este afectată de exponentul vitezei de inițiere, luînd adesea valori mai mici ca 0,15. Din cauza competiției dintre monomer și macroradicalii în creștere pentru radicalii primari, viteza inițierii este dependentă de monomer și ordinul total al concentrației acestuia pentru polimerizare, devine mai mare ca unitatea.

Înteruperea prin radicali primari, sau radicali de dimensiuni mici este proprie polimerizării în emulsie. Conform ipotezei lui Smith-Ewart, întreruperea unui lanț lung, în creștere, într-o micelă sau particulă de polimer, apare rapid cînd alți radicali pătrund în sfera de reacție.



## 2.5.6.4. Întreruperea prin inhibare și întârziere [49, 352]

Alte reacții ce se cer tratate în cadrul întreruperii sînt cele care apar la adăugarea în concentrații mici a inhibitorilor și întîrziatorilor.

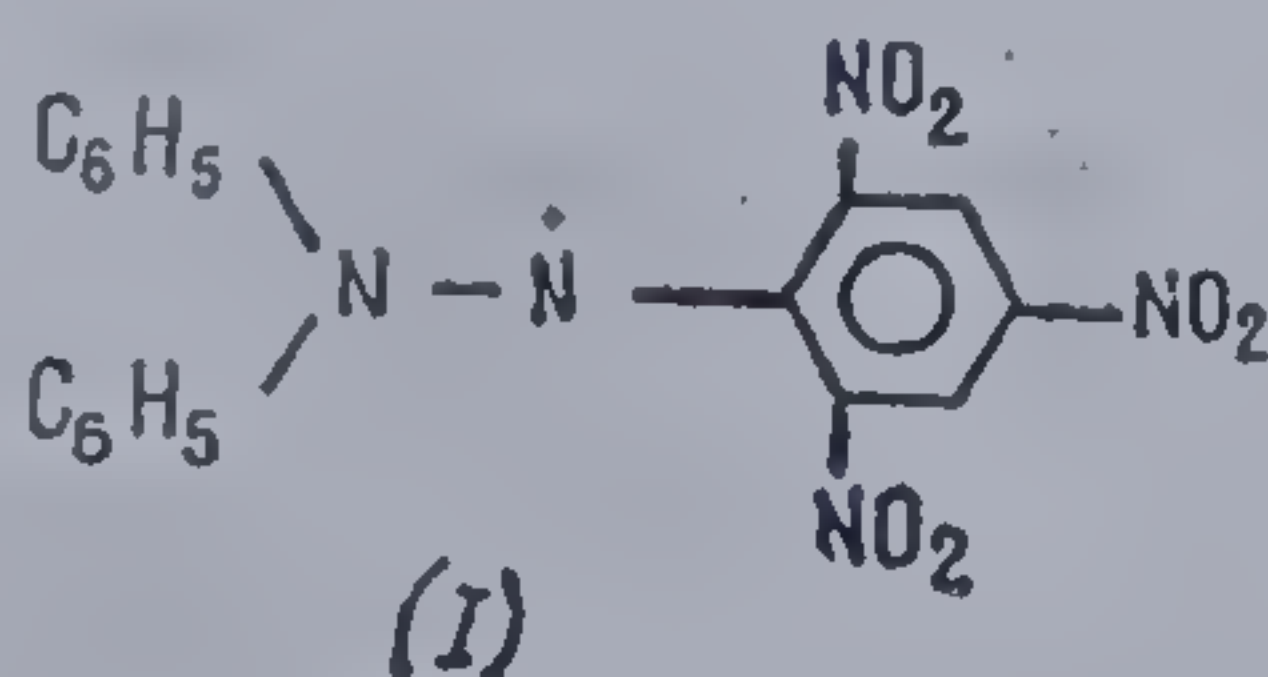
Un inhibitor este o substanță ce reacționează cu centrele active primare distrugîndu-le. Deci inhibitorii previn formarea unor cantități măsurabile de polimer, în condiții, în care în absența lor s-ar produce polimerizarea. Întîrziatorii sînt substanțe ce reduc viteza de polimerizare. Stadiul actual al cunoștințelor în această problemă, justifică considerarea acestor două fenomene ca diferind doar prin mărimea vitezelor de reacție nu și a mecanismelor chimice.

Inhibitorul sau întîrziatorul, reacționează cu monomerul în etapa de creștere a lanțului dînd specii inactive sau puțin active. Aceste substanțe, se consumă în procesul de polimerizare, iar durata efectului obținut este proporțională cu concentrația lor.

Inhibitorii de tip radicalic sînt de un deosebit interes tehnologic, prevenind polimerizarea monomerilor în timpul depozitării sau transportului. Acest efect a fost comunicat pentru prima dată de către G. V. Schulz și E. H. Usman, iar primul studiu sistematic s-a efectuat de către S. G. Foord [353].

Un radical stabil poate funcționa ca inhibitor, — dacă nu inițiază polimerizarea, — datorită reactivității sale reduse, dar reacționează în schimb rapid și stoichiometric cu macroradicalii în creștere. Astfel produsul de reacție rezultat prin interacțiunea radicalului și inhibitorului nu mai conține un electron neîmperecheat devenind inactiv în procesul de inițiere.

Radicalul liber 2,2 difenil 1-picrilhidrazil (DPPH) (I) este foarte activ în inhibarea polimerizării:

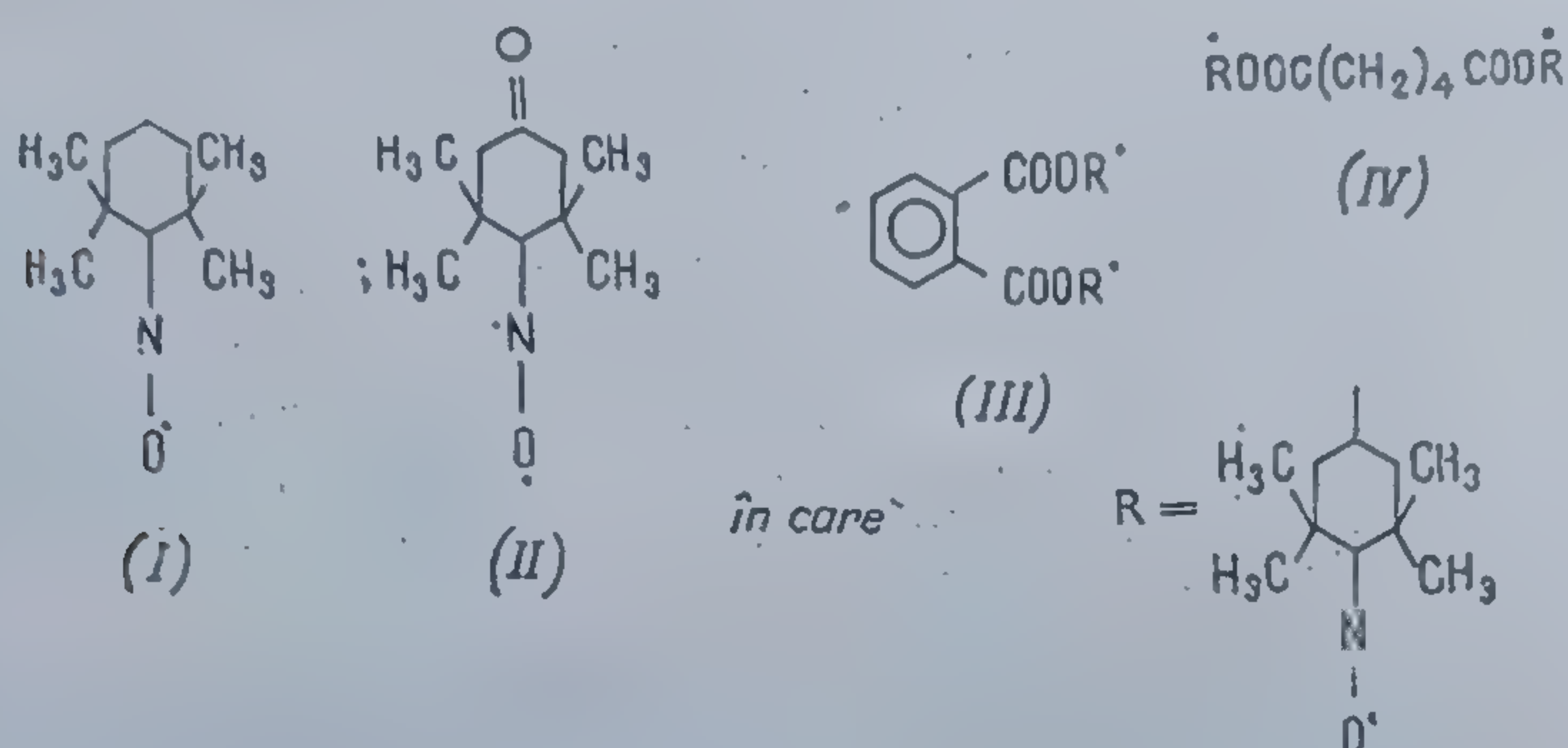


Mult timp s-a considerat acest radical stabil complet inactiv în reacțiile de inițiere, el fiind utilizat la cercetarea cineticii formării radicalilor liberi în procesele de polimerizare [354]. Totuși datele lui G. S. Hammond [355] și P. D. Bartlett [354] arată o viteză de reacție a DPPH cu radicalii generați la descompunerea 22' bisizobutironitrilului. Reacția decurge nestoichiometric și este sensibilă la oxigen. După C. Walling [356] folosirea DPPH-ului în studiul cineticii radicalilor liberi poate avea din acest motiv limitări. Precauțiuni similare sînt notate de F. Tüddös și colab. [357].

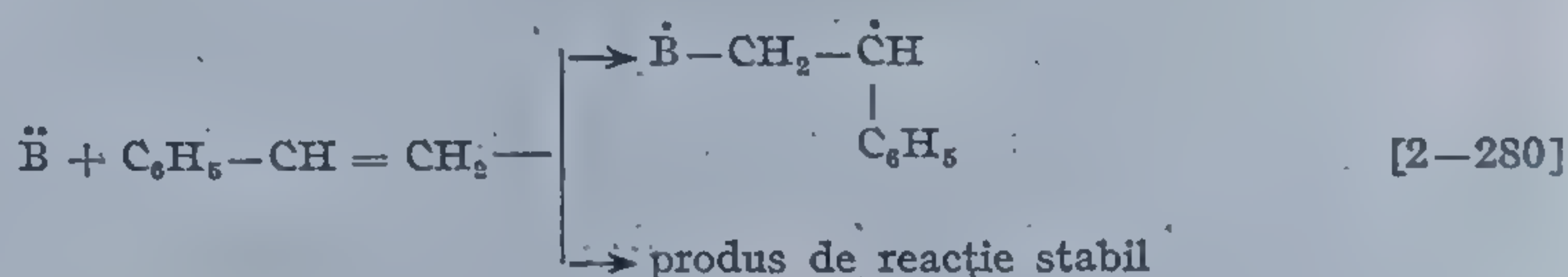
Un alt radical stabil este trifenilmetilul care funcționează în genere ca inhibitor, dar în anumite împrejurări este capabil să inițieze și polimerizarea.



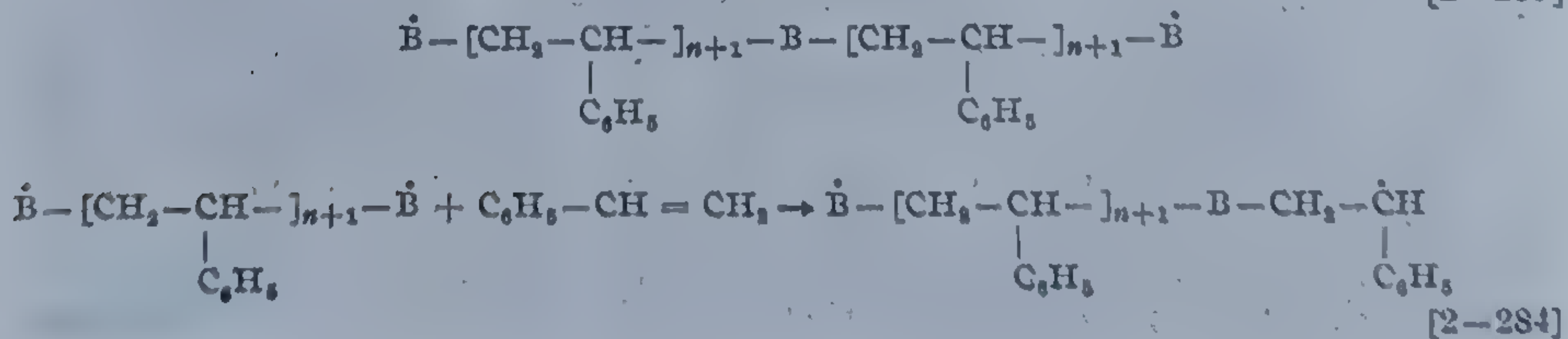
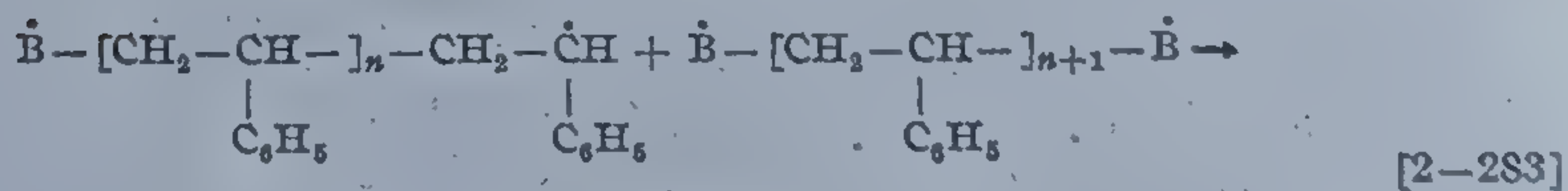
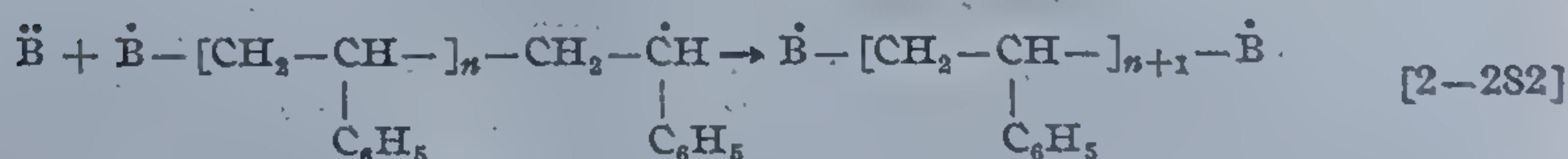
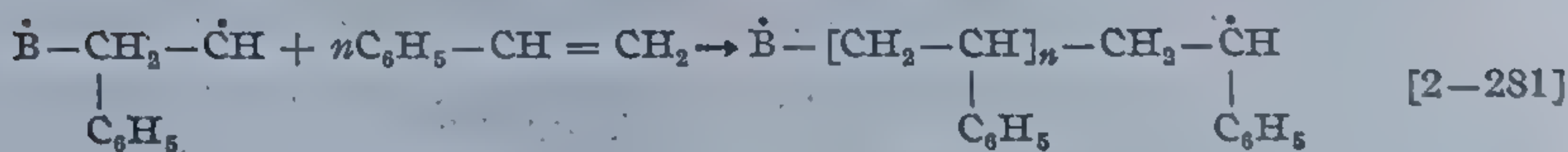
S-a observat însă că numărul de lanțuri întrerupte prin activitatea sa este mai mare decât cel al celor inițiate [358]. O comportare asemănătoare manifestă și mono- sau biradicali de tip azotoxidic, capabili să adăuneze lent la dubla legătură a stirenului sau  $\alpha$ -metilstirenului. Cîțiva dintre ei sînt:



iar o schemă a reacției de adiție la dubla legătură vinilică este următoarea [359]:

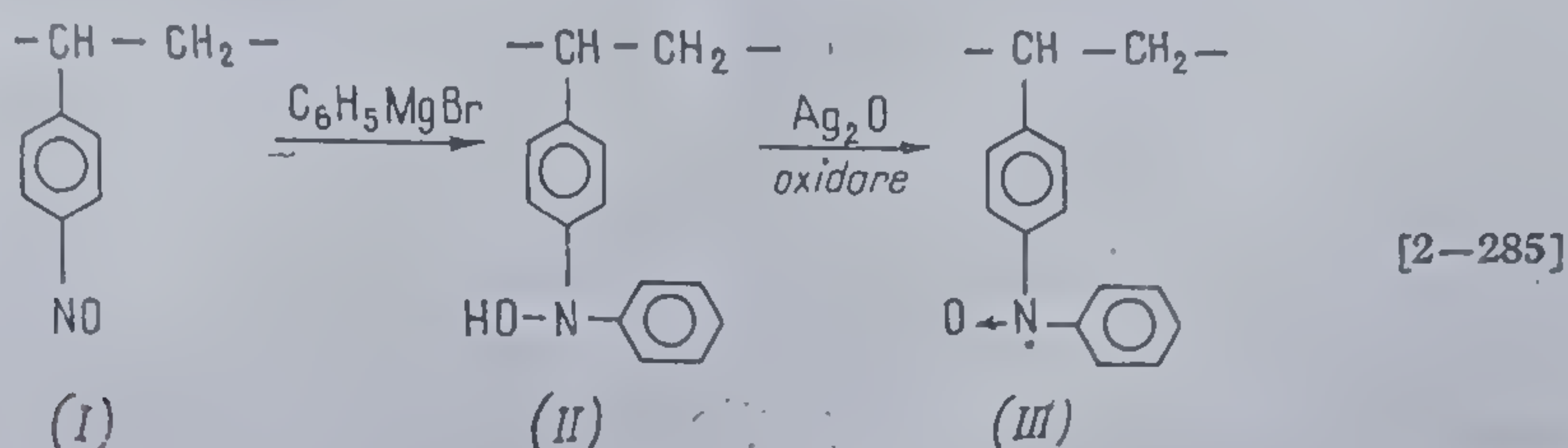


$\ddot{B}$  — biradical





Recent s-a propus ca inhibitor în polimerizarea stirenului un poliradical macromolecular stabil obținut prin transformarea treptată a poli(*p*-nitrozopolistirenului (I) [360]:



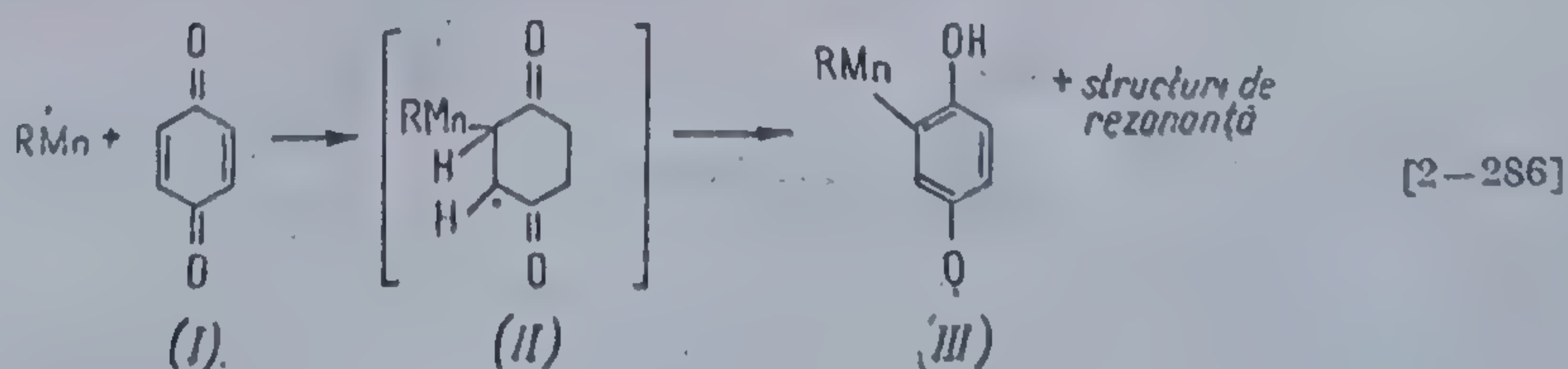
Cei mai obișnuiți inhibitori nu au însă caracter radicalic. Ei funcționează prin interacțiune cu macroradicalii în creștere, producând specii cu reactivitate redusă și limitând tendința de creștere. Final aceste specii dispar prin întrerupere cu alți radicali sau prin reinițierea lanțului.

Fără îndoială cel mai frecvent inhibitor utilizat, și cercetat în măsura cea mai mare este 1,4-benzochinona [354, 358, 360—375]. La cantități sub 0,01% adăugate în mediul de polimerizare ea produce suprimarea completă a acestui proces în cazul a numeroși monomeri. Durata perioadei de inducție este proporțională cu concentrația inițială de chinonă introdusă.

În absența oxigenului ea nu funcționează ca inhibitor, căci mecanismul stabilizării radicalilor depinde de oxidarea sa la chinonă.

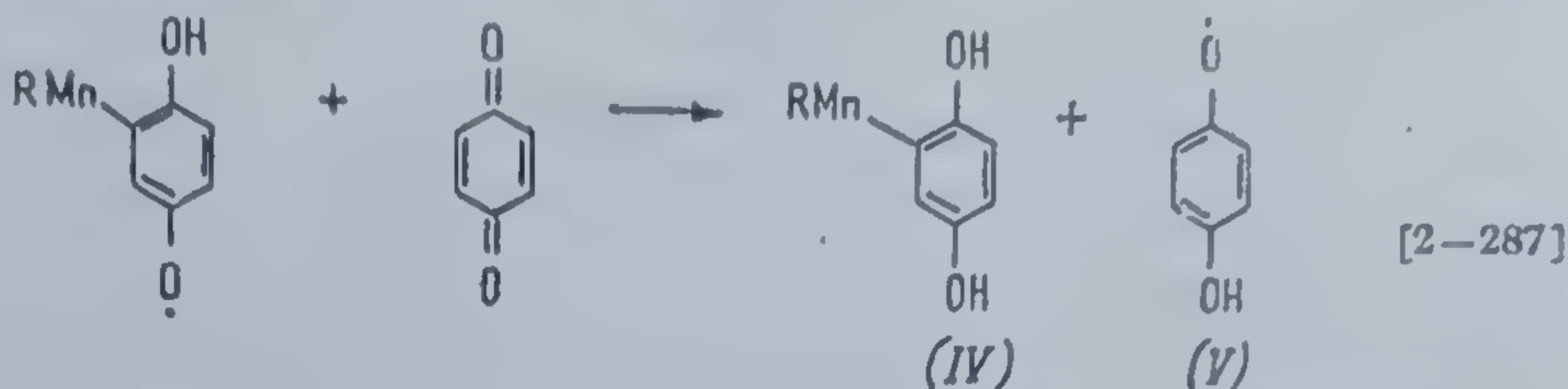
Compușii halogenați [376], diferiți fenoli [353, 377—381], compușii nitroaromatici [354, 360, 382—385], compușii nitrozoaromatici [386], aminele [354, 361, 378, 387, 388] și tiolii [389, 390] sînt citați drept inhibitori. Au mai fost de asemenea studiate și alte chinone decât benzochinona.

Mecanismul acțiunii inhibitorilor a fost cercetat mai ales de C. C. Price și colab. [360, 391—193], stabilind scheme specifice pentru chinone, cloranil, compuși nitroaromatici. În concepția sa un macroradical în creștere reacționează cu o chinonă și produce un radical liber inactiv printr-o substituție nucleofilă (termenii de „activ” și „inactiv” în acest caz se referă numai la capacitatea radicalilor formați de a adăuna la monomer):

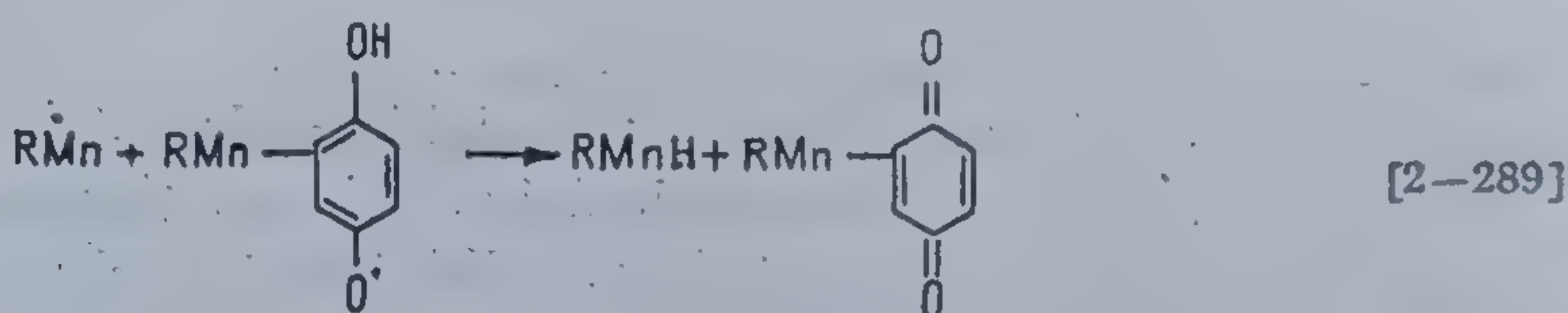




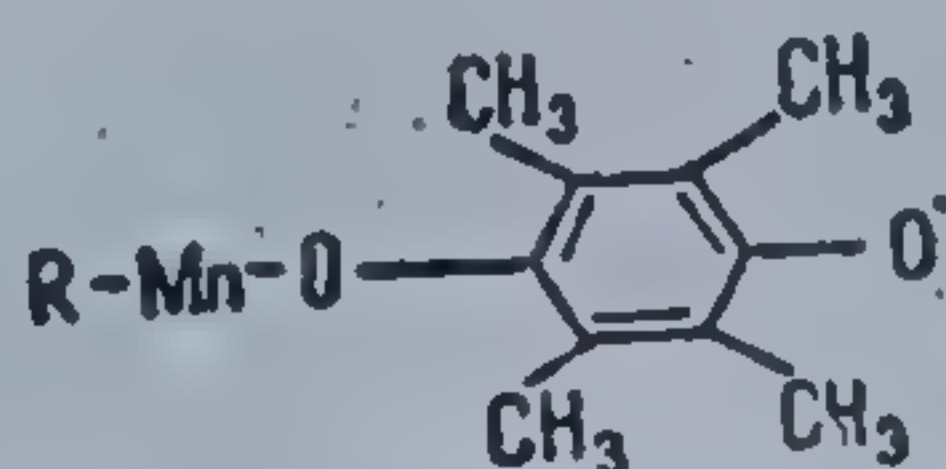
Compusul (III) poate reacționa cu o nouă moleculă de chinonă, dând un derivat substituit (IV) și un radical hidrochinonic (V) a cărui stabilitate ridicată asigură de fapt inhibarea:



Radicalii formați prin disproporționare refac chinona și hidrochinona:

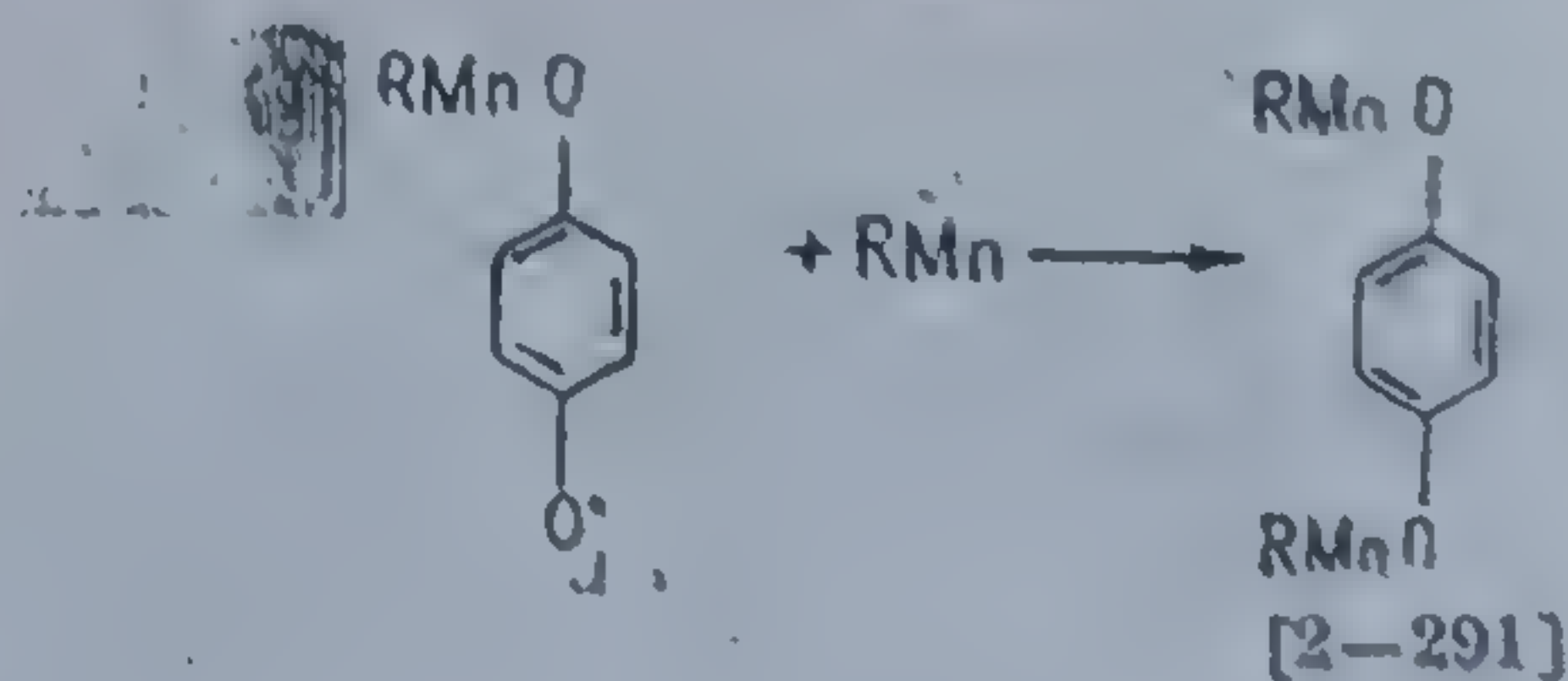
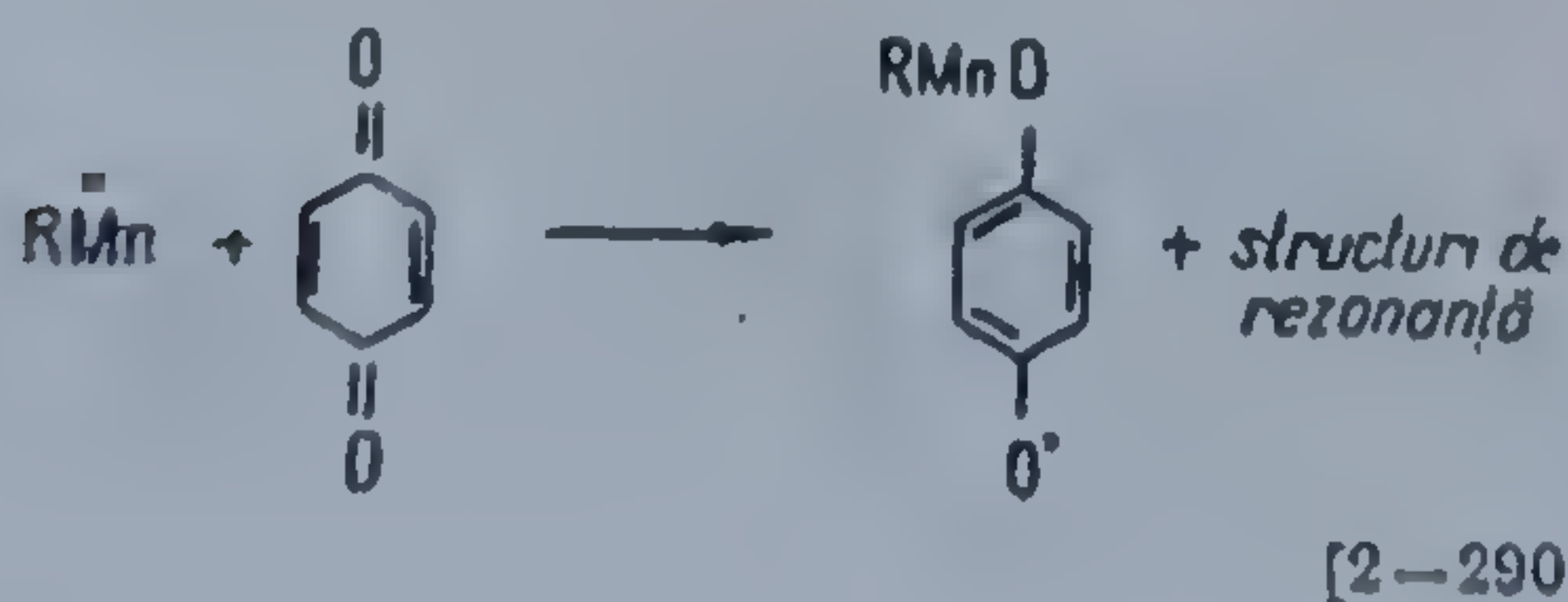


S. G. F o o r d [353] a găsit că fenantrachinona are o putere de inhibare de același ordin de mărime cu benzochinona. Ca și benzochinona, chinonele alchilsubstituite limitează brusc perioadele de inducție în timpul polimerizării diferiților monomeri (acetat de vinil spre exemplu, inițiat cu peroxid de benzoil [354, 370] ) fixând diferiți macroradicali în creștere, formați [354]:



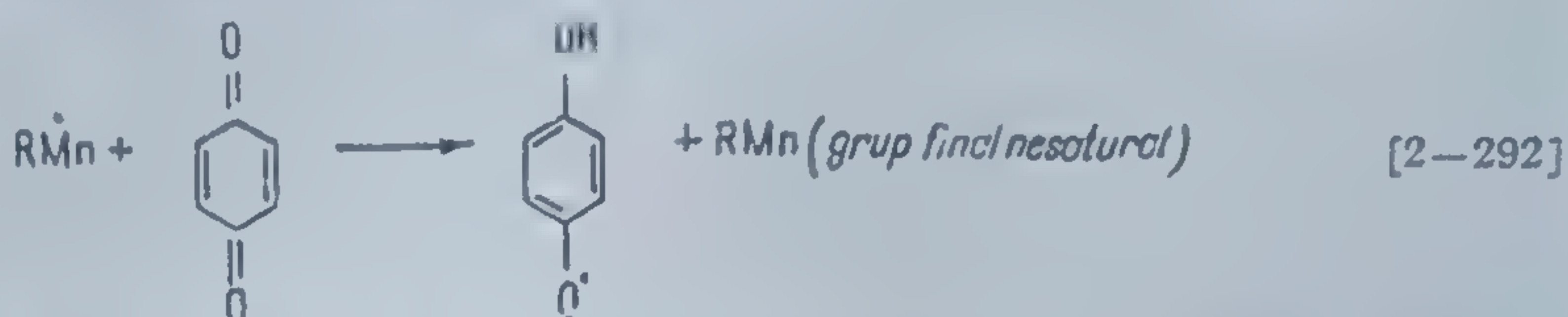
Date ulterioare [370] presupun copolimerizarea chinonei cu monomerul.

Se mai subliniază [394] că substanțele inhibitoare de tip chinonic reacționează în principal cu macroradicalii în creștere și în mult mai mică măsură cu radicali primari, mai activi, provenind spre exemplu din descompunerea inițiatorului. Astfel în cazul polimerizării în masă a stirenului, inițiată de peroxidul de benzoil, macroradicalul în creștere atacă în principal molecula chinonei la atomul de oxigen producând dieterii corespunzătoare:



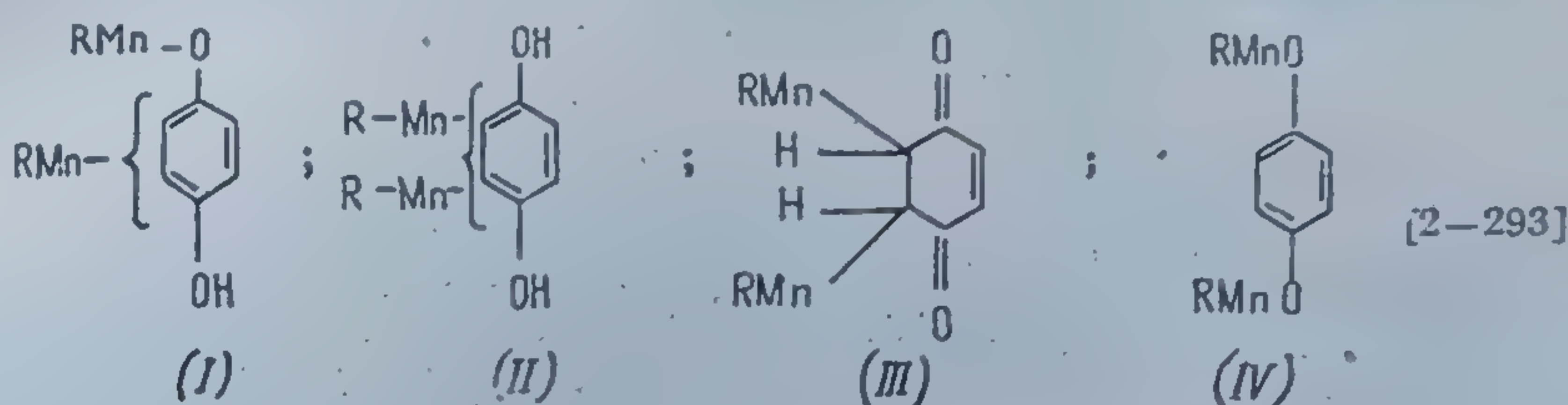


Macroradicalii pot fi de asemenea disproporționați cu o moleculă de chinonă formînd eteri și produse de hidrogenare:

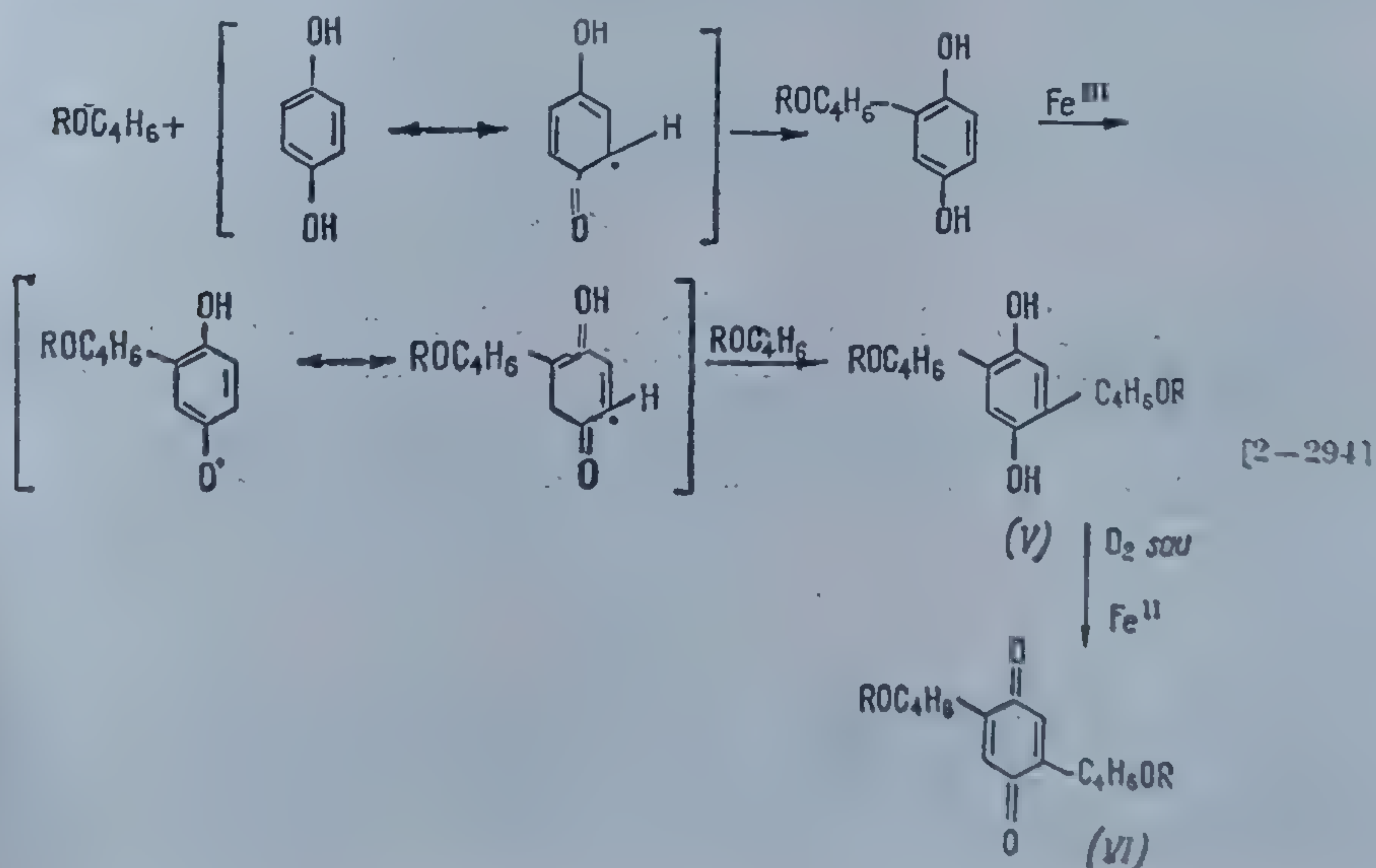


Se consideră că o moleculă de chinonă întrerupe două lanțuri cinetice întrucît dispăre o moleculă de inhibitor pentru fiecare moleculă de inițiator descompus.

În genere s-a constatat în cazul chinonelor că reacția de substituție la nucleu nu este cea principală, predominînd formarea dieterului hidrochinonei, dînd compuși de forma:



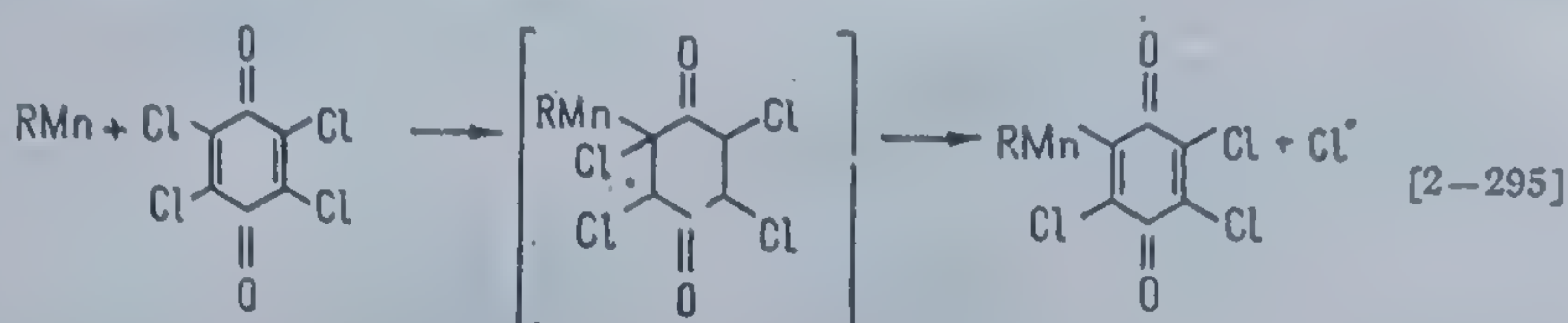
Totuși M. S. Karash, F. Kawahara și W. Nuclenberg [363] au găsit produsul (V) ca rezultat al reacției primare a chinonei cu butadiena în prezența terțiar-alkil-hidroperoxizilor și  $\text{Fe}^{(III)}$  și au propus următoare schemă de reacție:



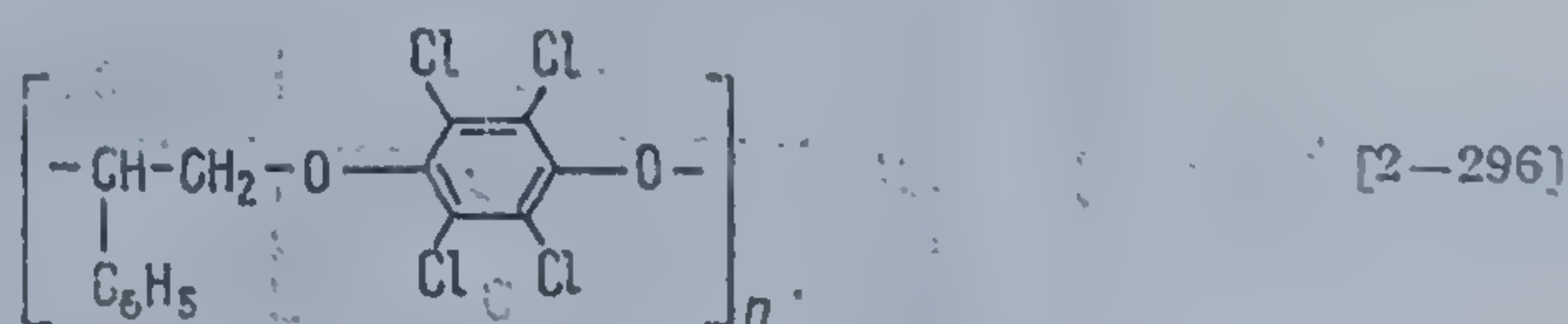


În timpul reacției și a operației de izolare compusul (V) este în mare parte oxidat de aer și sărurile de fier prezente în soluție trec în forma (VI). Substituiția la nucleu decurge în acest caz după un alt mecanism decât cel propus de C. C. Price. Cercetători japonezi subliniază că inhibitorul propriu-zis este hidrochinona și stabilesc că pentru a fi eficace această substanță cere prezența unui oxidant, iar chinonele a unui reducător. În orice caz și acești autori arată că inhibitorul nu distruge direct sistemul inițiator.

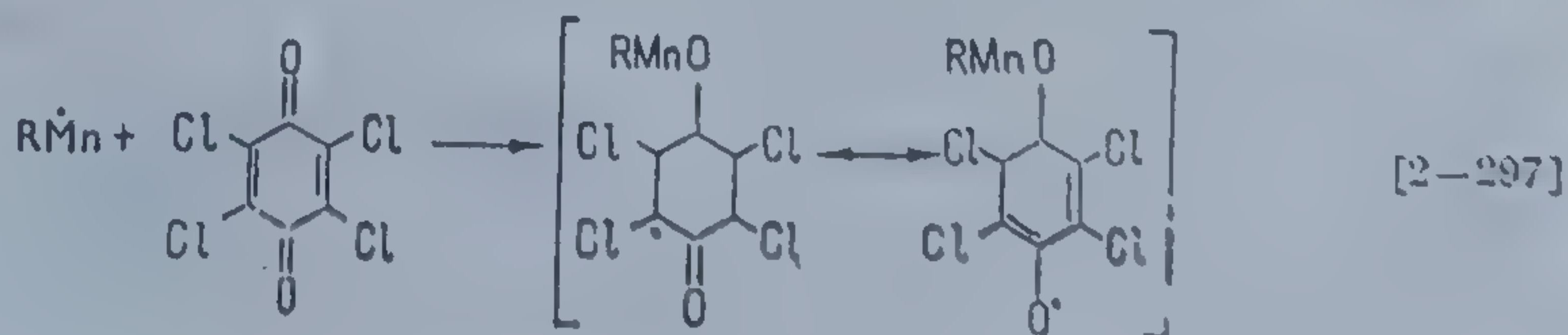
Un alt inhibitor experimentat, este 2,3,5,6 tetrabenzochinona sau cloranilul. Primul care a utilizat această substanță a fost C. C. Price și colab. [392, 393] privindu-l în special ca agent de transfer:



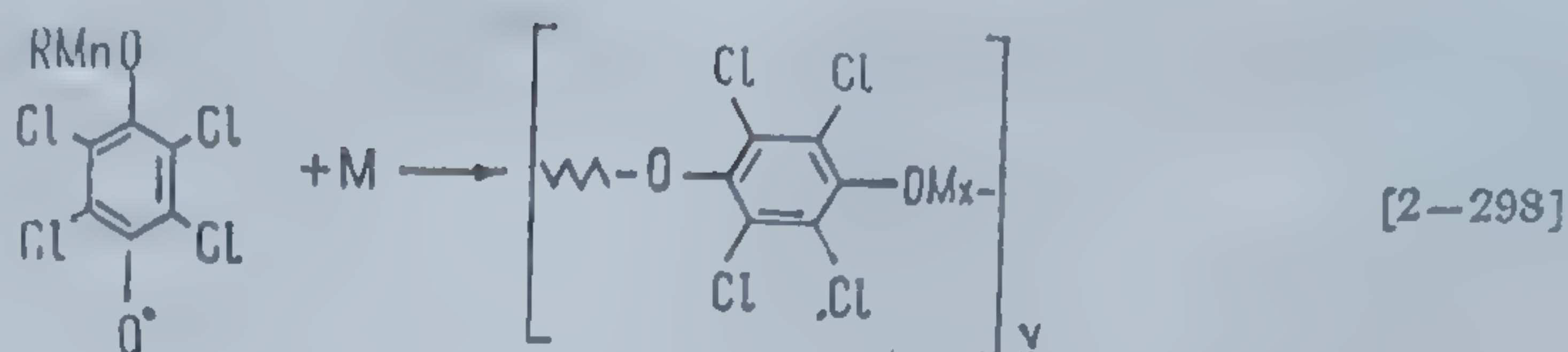
Ulterior s-a arătat că această reacție se explică datorită utilizării în timpul polimerizării a unor concentrații mari de inițiator și că în alte condiții cloranilul poate fi un inhibitor eficace [395]. J. W. Breitenbach și A. J. Renner utilizând această substanță la polimerizarea stirenului inițiată de peroxidul de benzoil, găsesc inexplicabil mecanismul propus de C. C. Price. Ei arată că datorită efectului de inhibare, cloranilul copolimerizează cu stirenul, manifestînd o pronunțată tendință de întîrziere a polimerizării, polymerul rezultat avînd structura [396]:



La concentrații mari două molecule de stiren consumă o moleculă de cloranil. Aceste date sînt confirmate și de rezultatele lui F. A. Bovey și I. M. Kolthoff [397]. Ei confirmă ideea lui J. W. Breitenbach că cloranilul este un inhibitor neideal și în condițiile discutate copolimerizează cu stirenul. Totuși ei propun reacția [2-297], în care  $x=2$  și  $y=5$  pentru stiren în care cloranilul acționează ca inhibitor ideal:

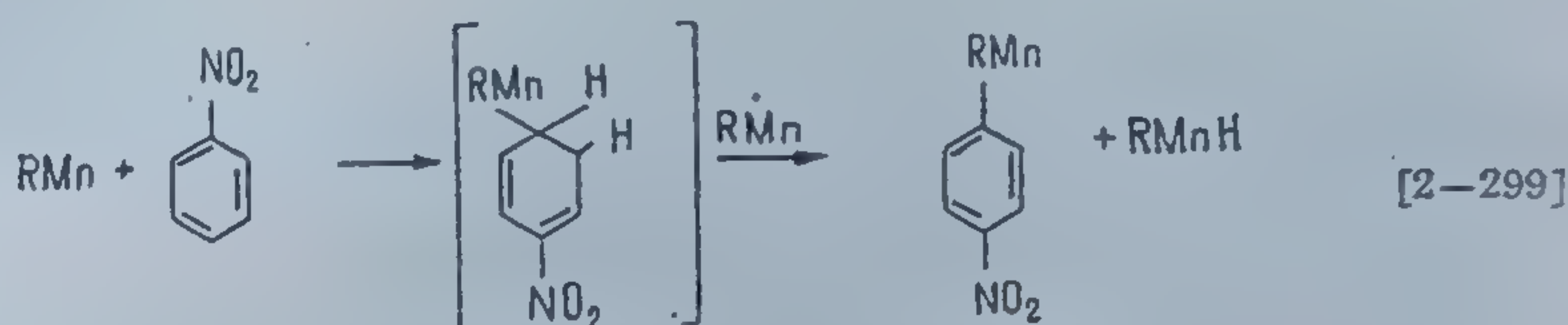




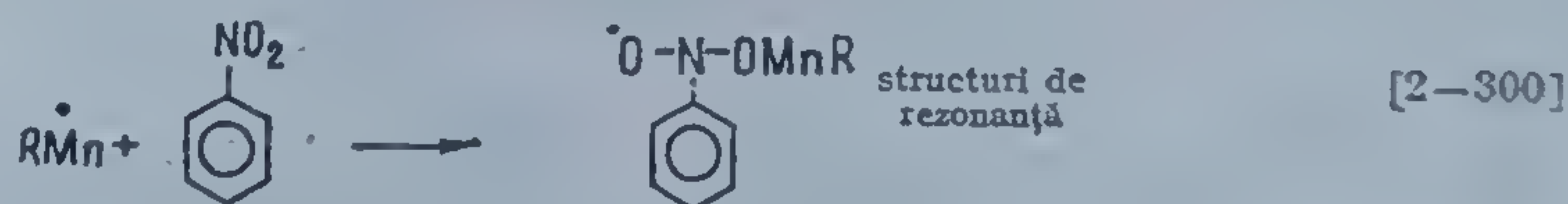


O altă clasă importantă de inhibitori de polimerizare o reprezintă compușii nitrici. Ei sînt însă mai puțin activi decît chinonele. Deși inhibă polimerizarea acetatului de vinil [354, 370] sînt puțin eficace în polimerizarea metacrilatului de metil [370] și deloc în cea a stirenului.

C. C. Price și D. A. Durham [360] au arătat că polistirenul format în prezența compușilor nitroaromatici conține azot, iar cînd se lucrează în soluții de nitrometan mecanismul de reacție propus este:



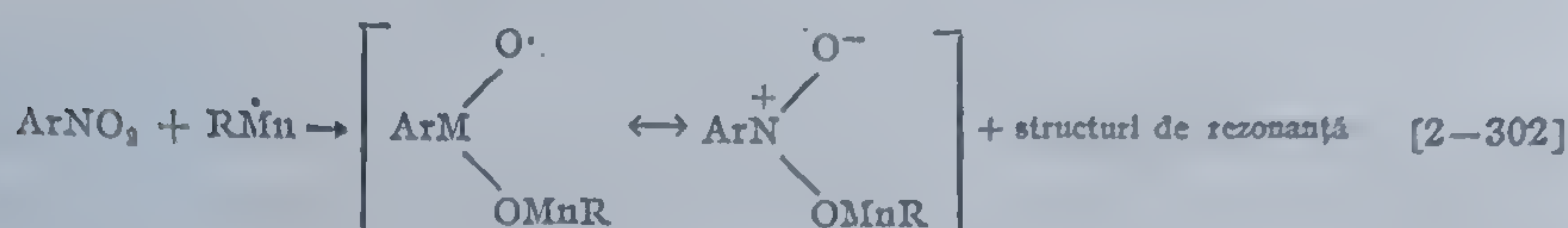
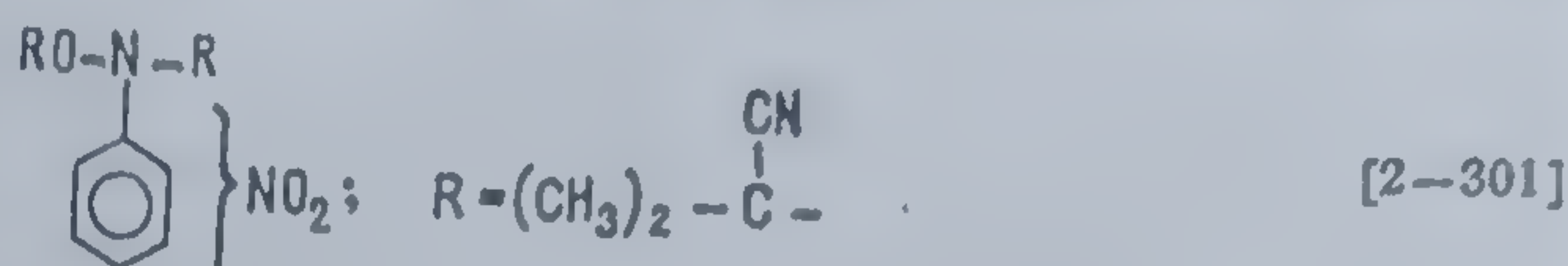
H. Mark și V. A. Tobolski [398] au arătat că substituția în nucleul benzenic, conform mecanismului propus de C. C. Price apare contrarie principiului de substituție ionică cu substituenți polari. M. S. Karash, F. Kawahara și W. Nuclenberg [363] cred că în cazul utilizării *m*-dinitrobenzenului sau 2,4 dinitrobenzenului ca inhibitori de polimerizare nu rezultă compușii indicați de ecuația [2-299]. În baza studiilor cinetice P. D. Bartlett și colab. [354, 381, 385] au prezentat dovada că atacul macroradicalului inițial are loc la atomul de oxigen al derivatului nitric:



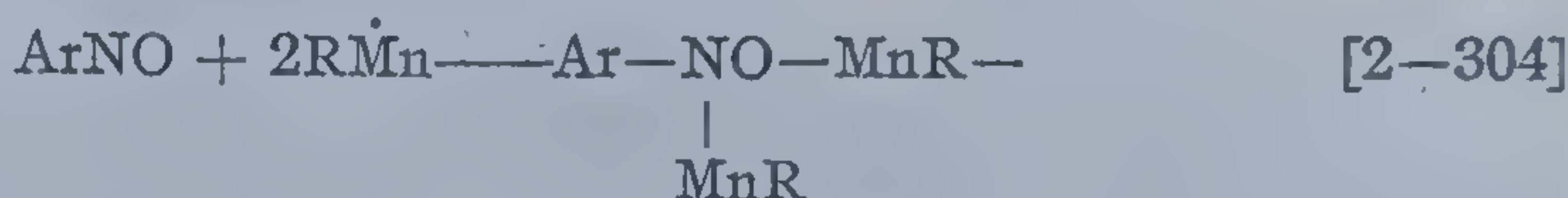
Același mecanism îl confirmă datele obținute de N. Ivamoto și O. Simamura [383] și W. P. Norris [399] care au examinat reacția radicalilor 2-ciano 2 propil obținuți din descompunerea termică a 22' bis-izobutironitrilului cu o serie de derivați nitrici ca: nitrobenzen, *m*-dinitrobenzen, *o,p* dinitrobenzen, 1,3,5 trinitrobenzen. Ei au izolat și identificat produse cu structura generală [2-301] alcătuite pe principiul fixării radicalilor primari la atomul de oxigen din grupa NO<sub>2</sub>, ceea ce con-



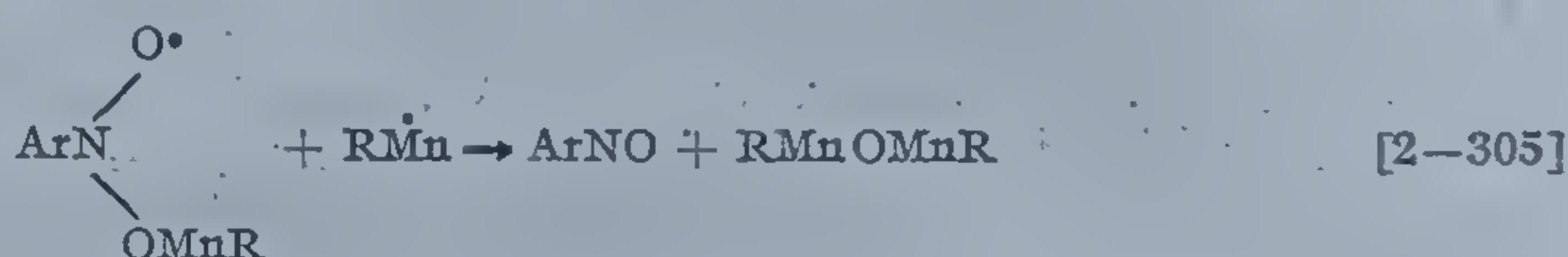
duce la un radical intermediar [2-302] care suferă următoarea descompunere:



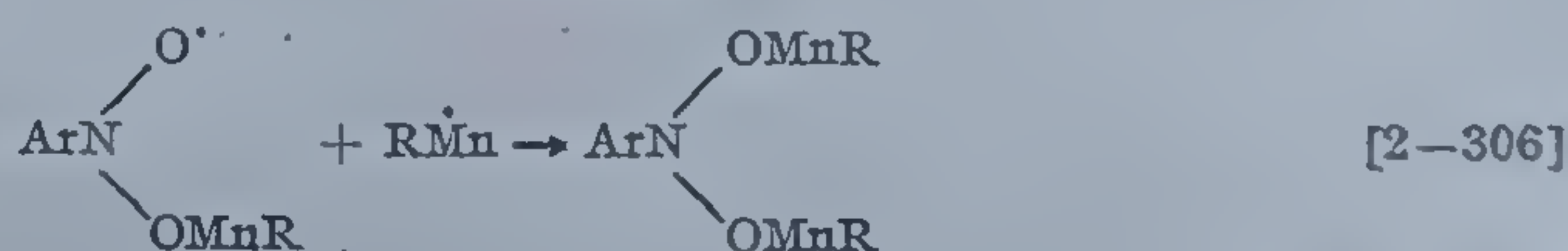
După părerea autorilor citați descompunerea radicalului decurge monomolecular dând un derivat nitrozo și un radical ( $\text{RMnO} \cdot$ ). Compusul nitrozo se poate combina cu doi radicali formînd o hidroxilamină trisubstituită:



G. S. Hammond și P. D. Bartlett consideră că descompunerea ar putea decurge și bimolecular:



iar după F. Tüddös și colab., reacția ar fi:

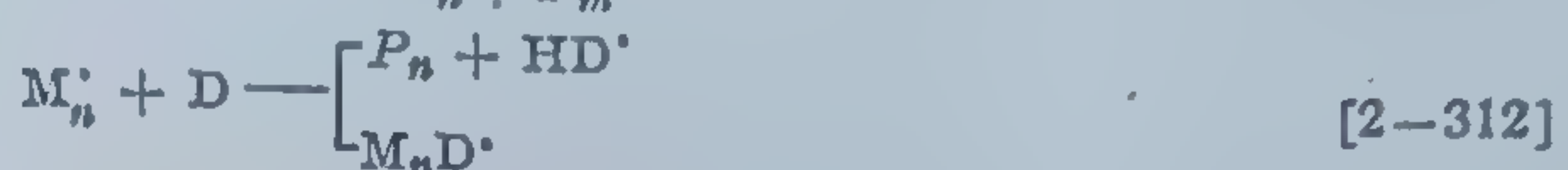
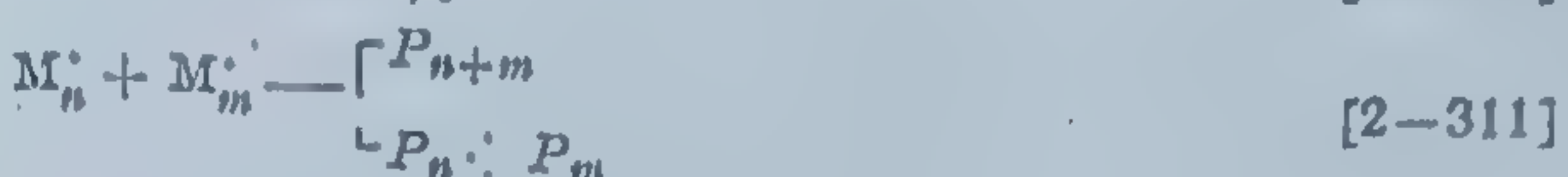
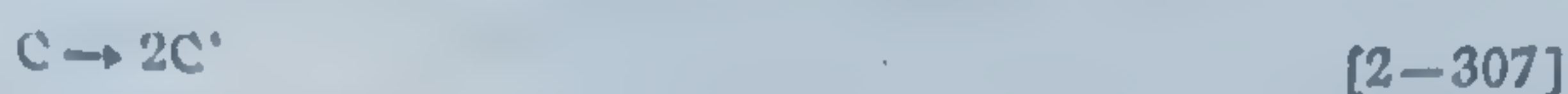


Întrucît S. G. Ford [353] a demonstrat caracterul pronunțat inhibitor al derivaților nitrozo, aceste reacții ar explica eficiența ridicată de oprire a creșterii macroradicalilor de către derivații nitrici observată de G. S. Hammond.

În sfîrșit, mai menționăm rolul de întîrziatori ai polimerizării radicalice manifestat de unii coloranți redox [400]. R. M. Haines și W. A. Waters [401] au arătat că aceștia (ex.: 2,6 diclor-fenolul, indofenolul, fenilindofenolul, albastrul de metilen, indigotetrasulfonatul de potasiu, etc.) sînt reduși și decolorați de către radicalii liberi rezultați prin descompunerea unor derivați azoalifatici. I. Kar și B. M. Mandal, propun



următoarea schemă de reacție a coloranților redox prezenți într-un mediu de polimerizare [400]:



în care: C — inițiatorul; M — monomerul;  $M_n^{\cdot}$  și  $P_n^{\cdot}$  — macroradicali și respectiv polimer cu grad de polimerizare  $n$ ; D — colorantul;  $HD^{\cdot}$  — colorant radical rezultat prin transferul hidrogenului de la radicalul polimer la molecula de colorant;  $M_nD^{\cdot}$  — radical cu reactivitate redusă incapabil de creștere ulterioară.

În domeniul inhibării numeroase studii au fost consacrate cercetării corelației dintre structura substanței și eficiența stabilizării macroradicalilor în creștere. Astfel J. W. Breitenbach și A. Falluy [402] au cercetat relația dintre eficiența inhibării unei serii de chinone și potențialul lor oxido-reducător. Se constată că la substanțele cu potențial oxido-reducător superior 1,4-benzochinonei activitatea inhibitoare este mai pronunțată, dependența dintre cele două mărimi fiind liniară numai la derivații metilsubstituiți. Halochinonele spre exemplu, prezintă o activitate de inhibare mult crescută comparativ cu potențialul oxido-reducător ce le caracterizează. Această comportare diferențiată se explică prin aceea că nu toate chinonele produc inhibarea după același mecanism [370].

E. Tüdös și colab. [382] subliniază că activitatea de inhibare a chinonelor depinde de fapt de mai mulți factori și anume: de potențialul redox, de coeficientul stoichiometric, de numărul și mărimea substituenților (Tabela 79). Coeficientul stoichiometric fiind definit ca număr de radicali dezactivați de o moleculă de inhibitor [352]. S-a găsit de asemenea că valoarea constantei de inhibare caracteristică derivaților nitrici meta-și parasubstituiți se supune legii lui Hammet [403] atunci când volumul substituenților este mic ( $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-OCH_3$ ,  $-Cl$ ) [404, 405].

Capacitatea de inhibare a substanțelor este cu atât mai mare, cu cât proprietățile electronoatrăgătoare ale substituenților sînt mai pronunțate.

Această activitate de inhibare se caracterizează de obicei prin valoarea constantei de inhibare, rezultată din relația:

$$\frac{d[I]}{d[M]} = \frac{k_{21}}{k_2} \frac{[I]}{[M]} \quad [2-313]$$

în care:

[I] — concentrația inhibitorului; [M] — concentrația monomerului;  
 $k_{21}$  — constanta vitezei de inhibare;  $k_2$  — constanta vitezei de creștere;  
 raportul  $k_{21}/k_2$  fiind cunoscut sub denumirea de constanta inhibării.



Tabela 79

Efectul substituenților asupra proprietăților de inhibare ale trinitrobenzenului simetric substituit [404]

| Substituentul                      | Constanta vitezel' de inhibare |
|------------------------------------|--------------------------------|
|                                    | Constanta vitezel de inițiere  |
| — NH <sub>2</sub>                  | 11,8                           |
| — CH <sub>3</sub>                  | 14,6                           |
| — OCH <sub>3</sub>                 | 20,3                           |
| — COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 57,2                           |
| — Cl                               | 58,7                           |
| — H                                | 64,2                           |
| — OH                               | 211                            |

Cîteva valori utile pentru compararea eficienței diferiților inhibitori, în raport reciproc, sau cu monomerii, rezultă din tabela 80. Se observă spre exemplu că benzochinona și cloranilul sînt inhibitori mai eficaci în polimerizarea stirenului decît în cea a metacrilatului de metil.

Tabela 80

Constantele de inhibare pentru cîțiva monomeri polimerizați la ~45°C [404]

| Monomerul           | Inhibitorul             | $k_2/k_1$        | Trimiterea bibliografică |
|---------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| Acetat de vinil     | Dinitroduren            | 1,25             | [354]                    |
|                     | Nitrobenzen             | 19               |                          |
|                     | 4-nitrotoluen           | 20               |                          |
|                     | Tetrametilbenzochinonă  | 45               |                          |
|                     | 1,2 dinitrobenzen       | 96               |                          |
|                     | 1,3 dinitrobenzen       | 105              |                          |
|                     | 1,4 dinitrobenzen       | 267              |                          |
|                     | 1,3,5 trinitrobenzen    | 890              |                          |
| Metacrilat de metil | 1,4 ciclohexadiendionă  | 5,5              | [361]                    |
|                     | Cloranil                | 0,26             |                          |
|                     | 1,3,5 trinitrobenzen    | 0,05             |                          |
|                     | 1,3 dinitrobenzen       | 0,0048           |                          |
|                     | 4-nitrotoluen           | mic, nemăsurabil |                          |
|                     | Difenilamină            | mic, nemăsurabil |                          |
| Stiren              | Cloranil                | 950              | [370, 409]               |
|                     | 1,4 ciclohexadiendionă  | 566              |                          |
|                     | 2 metilbenzochinonă     | 210              |                          |
|                     | 2,5 dimetilbenzochinonă | 43               |                          |
|                     | Trimetilbenzochinonă    | 26               |                          |
|                     | Tetrametilbenzochinonă  | 0,67             |                          |



În afară de inhibitorii discutați atenție specială, prin natura comportării sale, prezintă oxigenul. Acesta în funcție de monomerul folosit și de unele condiții de lucru poate determina efecte diferite-catalitice sau de inhibare. Prezența sa, explică spre exemplu, perioada de inducție observată în toate cazurile când polimerizarea decurge în aer [406], accelerarea importantă a polimerizării termice a stirenului [407], sau dimpotrivă reducerea sensibilității a vitezei de reacție în cazul acetatului de vinil [408]. Rezultate asemănătoare s-au notat pentru fotopolimerizarea acestor monomeri [409].

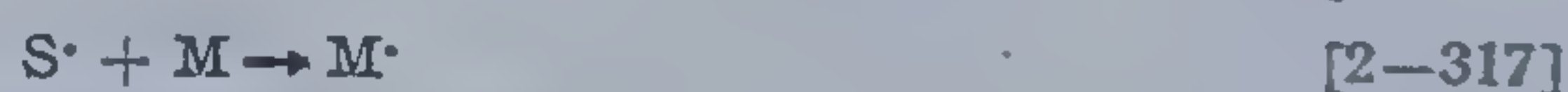
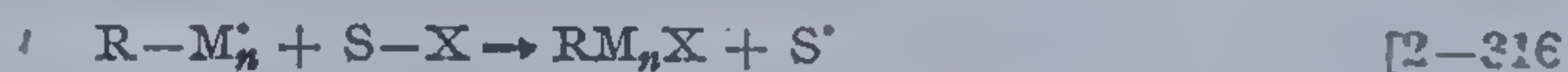
Se consideră că radicalii carbonului reacționează în genere foarte ușor cu oxigenul transformându-se în radicali peroxi, capabili să aditioneze monomeri regenerând un lanț normal:



Viteza acestor reacții, depinde fără îndoială de natura monomerului și valoarea temperaturii.

#### 2.5.6.5. Reacția de transfer de lanț

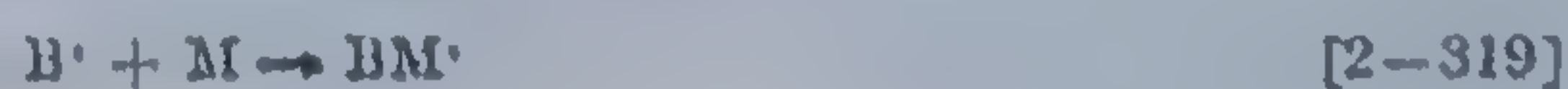
Efectul diminuării masei moleculare în polimerizarea radicalică, provocat de existența solventului în mediul de reacție este cunoscut de mulți ani. În 1937 P. J. Flory a sugerat că acest fenomen poate fi explicat prin mecanisme radicalice, concretizate în reacții de tipul [410]:



unde: M — monomerul vinilic; S—X — molecula de solvent, conținând gruparea X mobilă, putând fi însoțită de către radical.

Se constată că rezultatul reacției este un polimer inactiv și un nou radical, a cărui reactivitate hotărăște sensul reacțiilor ulterioare: dacă este încă suficient de activ, se inițiază un nou lanț prin adăugarea succesivă a moleculelor de monomer. În cazul când viteza de adiție a monomerului la solvent-radicalul format este suficient de rapidă nu se constată modificări sensibile în viteza globală de polimerizare. De obicei, prezența agenților de transfer de lanț determină reducerea vitezei de polimerizare; nu există până în prezent în literatura de specialitate un exemplu bine documentat, care să dovedească efectul contrar, de creștere a vitezei de polimerizare în prezența unui agent de transfer.

În genere, mecanismul transferului de lanț în polimerizarea radicalică este descris prin următoarele ecuații:





A—B— agentul de transfer de lanț, A — un atom de halogen sau hidrogen;  $P_n$  — lanț macromolecular ce a suferit întreruperea;  $B\cdot$  — radical, capabil în unele cazuri să reinițieze polimerizarea.

După observația menționată de P. J. Flory s-a constatat că transferul de lanț poate fi efectuat nu numai de solvent ci și de monomer, inițiator, polimer, sau un alt substrat în mediul de reacție.

Efectul transferului, asupra desfășurării ulterioare a polimerizării depinde de reactivitatea radicalului  $B\cdot$ . Dacă acesta este stabil și nu va fi capabil de inițiere, AB va juca rolul unui întâziator. Când reinițierea este posibilă, dar decurge foarte lent, se produce o acumulare în radicali  $B\cdot$ . În acest caz ei vor participa la reacții de întrerupere fie cu ei înșiși, fie cu macroradicalii în creștere. Asemenea procese sînt denumite *transfer degradativ* (distructiv). Un agent de transfer convențional este acela care reinițiază polimerizarea rapid, fără să producă o reducere a numărului de radicali activi în sistem.

Se consideră că viteza reacției de polimerizare în prezența agenților de transfer de lanț, tinde către o valoare maximă, care se atinge doar în absența lor. Este de presupus, că adăugarea primei unități structurale, sau a primelor două, se realizează rapid, după care viteza de reacție devine o funcție exclusivă a naturii radicalului monomer, cel provenit din agentul de transfer nemaivînd însemnătate [153]. Intotdeauna însă, masa moleculară a polimerului produs în prezența agenților de transfer este mai mică, decît cea realizată în absența acestora.

Datele din literatură, cuprind relații bine determinate între gradul de polimerizare și transferul de lanț [411—412]. În 1943, trei grupe distincte de cercetători au izbutit să trateze cantitativ acest proces [413—415]. Astfel, F. R. Mayo [413] a studiat polimerizarea stirenului în prezența tetraclorurii de carbon. Corelînd datele sale cu ale altor cercetători, el a arătat că există o constantă de transfer de lanț, definită prin raportul vitezelor de transfer și propagare, care depinde de gradul de polimerizare, prin următoarea relație:

$$1/\overline{GP} = C_T[S]/[M] + 1/\overline{GP}_0 \quad [2-320]$$

în care:

$\overline{GP}$  și  $\overline{GP}_0$  — gradele de polimerizare în prezența și absența agentului de transfer de lanț;  $[S]$  și  $[M]$  respectiv concentrațiile agentului de transfer și monomerului;  $C_T$  — constanta de transfer.

În reprezentarea  $1/\overline{GP} - [S]/[M]$ , panta dreptei reprezintă desigur constanta de transfer de lanț  $[k_{tr}]$  (Fig. 60). Spre a obține produse valoroase, în aceste condiții, trebuie ca reacția de polimerizare să se oprească la conversii mici, astfel ca raportul concentrațiilor solvent-monomer să rămînă practic

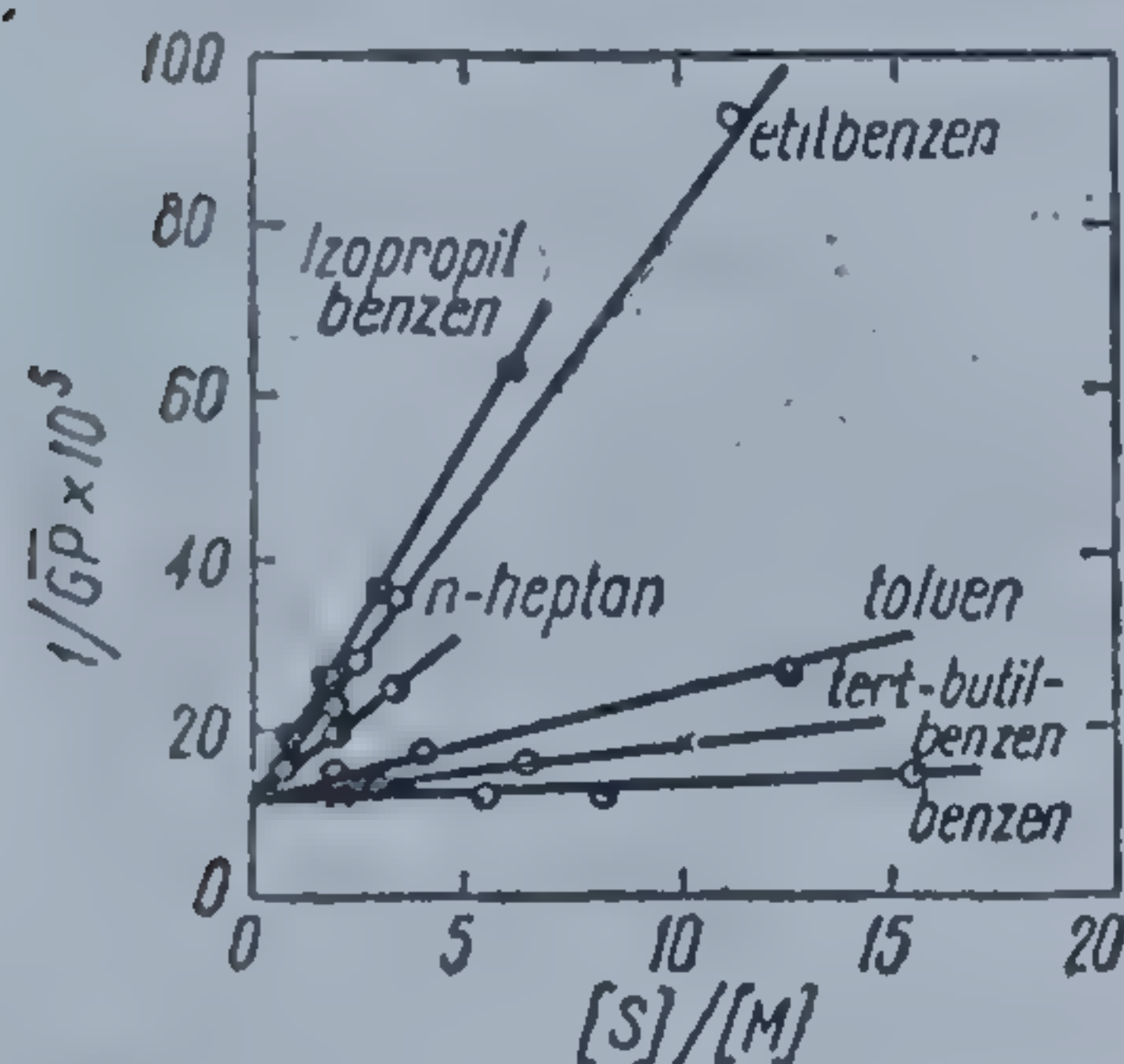


Fig. 60 Dependenta gradului de polimerizare de transferul de lanț,  $1/\overline{GP}$  în funcție  $[S]/[M]$ , în cazul polimerizării termice a stirenului la 60°C [416]



neschimbat. Evident, pe măsură ce  $k_2$  crește, gradul de polimerizare scade.

Ecuația [2-320] este satisfăcătoare atunci când constanta de transfer se caracterizează prin valori mai mici decât 5; în cazul agenților de transfer mai activi o relație convenabilă este:

$$C_T = (d \log [S]) / (d \log [M]) \quad [2-321]$$

$k_{2t}$  se obține de această dată din vitezele relative ale dispariției agentului de transfer de lanț și monomerului [415].

Teoria proceselor de transfer de lanț a fost extinsă de către T. A l f r e y Jr. și V. H a r d y [417] la sistemele conținând mai mult decât un singur monomer. Din tabela 81 rezultă că monomerul poate îndeplini rol de agent de transfer în polimerizare.

Tabela 81

Constantele de transfer de lanț pentru câțiva monomeri [416]

| Monomerul           | $M \cdot 10^4$ | Temperatura °C | Trimiterea bibliografică |
|---------------------|----------------|----------------|--------------------------|
| Stiren              | 6,0            | 60             | [328, 418]               |
| Metacrilat de metil | 0,7            | 60             | [419]                    |
| Acetat de vinil     | 21             | 60             | [420]                    |

Datele din literatură atestă desfășurarea transferului de lanț pe mai multe căi, în funcție de *natura agentului* care-l determină: *solvent, inițiator, monomer, polimer*.

*Transferul către solvent* a fost deja amintit. Cel *către inițiator* a fost observat, în câteva cazuri de polimerizare inițiată cu diariloxiperoxizi, hidroperoxizi, derivați cu sulf sau combinații azo. Acesta este o formă a *descompunerii induse a inițiatorului*, care conduce la încorporarea fragmentului de inițiator în polimer, în măsură mult mai mare decât în cazul simplei inițieri. Pentru obținerea simultană a valorilor reale ale *vitezei de inițiere și constantei de transfer către inițiator*, J. C. B e v i n g t o n, a aplicat *tehnica calculului cu trasori* [421]. Principial, aceasta implică măsurarea vitezei de legare a resturilor inițiatorului la polimer, în funcție de viteza totală a inițierii care se modifică prin introducerea unui al doilea inițiator marcat. Viteza reală de inițiere rezultă din reprezentarea grafică a dependenței vitezei de fixare a resturilor de inițiator, de cea de polimerizare, fiind dată de tăietura drepte astfel obținute, când viteza de polimerizare e nulă. Constanta reacției de transfer către inițiator rezultă din panta dreptei. Z. L a i t a [423] a folosit o metodă similară, utilizând fotosensibilizatori, ceea ce necesită însă măsurători ale masei moleculare a polimerilor.

*Transferul către inițiatori* a fost semnalat de numeroși cercetători. Astfel W. C o o p e r, a dovedit creșterea constantei de transfer în cazul folosirii ca inițiator a peroxizilor caracterizați prin substituenți electronoacceptori în poziția *para* [422]. În cazul utilizării peroxizilor ca inițiatori, transferul



se explică prin scindarea radicalilor peroxi, iar în cel al hidroperoxizilor prin eliberarea atomului de *hidrogen labil*. Alți inițiatori cercetați sînt azopropanul [423], diazoaminobenzen [424], disulfuri de tetraalchiltiuran [425], la care transferul este însoțit de *efecte de întîrziere*.

Posibilitatea *transferului către monomer și polimer* este prezentă practic în toate sistemele de polimerizare. În timp ce primul tip este un caz normal de transfer, cel de al doilea, bazat de obicei pe smulgerea unui atom de hidrogen de pe un lanț macromolecular, imprimă particularități structurale compusului final. *Centrul activ*, formîndu-se undeva de-a lungul *catenei polimere* (în punctul din care a fost extras hidrogenul), în condițiile reinițierii nu mai furnizează structuri liniare ci ramificate.

Transferul către monomer, trebuie luat în considerare la toate gradele de conversie și se realizează de obicei prin ruperea unui atom de hidrogen din monomer provocată de macroradicalul în creștere.

În unele cazuri, spre exemplu al acetatului de alil [426] și izopropenil [427] cînd transferul către macroradical este stabilizat prin rezonanță, efectul acestei reacții este de întîrziere. În cazul monomerilor — metilsubstituiți, transferul se produce probabil pe seama unui atom de hidrogen din grupa metil, obținîndu-se un radical mai stabil.

Importanța reacției de transfer către polimer crește odată cu creșterea *gradului de conversie*, deci pe măsură ce concentrația în polimer este mai mare în mediul de reacție.

Un exemplu tipic de transfer către polimer este cel ce apare în timpul polimerizării acetatului de vinil. El se realizează în acest caz prin intermediul grupelor acetyl. Se obțin astfel, lanțuri lungi, ramificate, fixate la polimer prin *legături esterice*, care pot fi îndepărtate numai prin hidroliză. Prezența lanțurilor scurte, ramificate, în polimeri ca polietenă [428], poli(acetat de vinil) [429], se explică prin transfer de lanț intramolecular. Acesta nu este condiționat de prezența *polimerului inactiv* ("mort") și se poate manifesta la toate gradele de conversie. Viteza procesului depinde de reactivitatea grupelor finale [430] sau a grupelor active din lanț [431]. Estimarea constantelor de transfer către polimer se realizează prin folosirea modelelor [432] sau prin tehnici avînd la bază izotopi marcați [433, 444].

În genere se pare că valorile constantelor de transfer către polimer și monomer sînt apropiate.

Transferul de lanț, în polimerizarea radicalică, este influențat de o serie de factori ca: *temperatura, presiunea, concentrația reactanților*. Se pare totuși, că valoarea constantei de transfer ( $C_T$ ), reprezentînd raportul vitezelor de transfer de lanț ( $k_{2t}$ ) și de propagare ( $k_p$ ) este puțin afectată de temperatură, căci vitezele ambelor reacții ce o condiționează cresc pe măsura creșterii temperaturii. În cazul unor agenți de transfer de lanț, puțin eficienți, *temperatura* poate avea totuși un rol important. Aceasta rezultă din faptul că variația constantei vitezei de propagare cu temperatura este mai lentă decît cea a constantei vitezei de transfer. Dimpotrivă în prezența agenților foarte activi, de natura mercaptanilor, variația vitezei de transfer cu temperatura este extrem de lentă, comparativ cu cea a vitezei de propagare, pentru cei mai mulți dintre monomeri. În consecință, în



accest caz, constanta vitezei de transfer scade puternic pe măsura creșterii temperaturii.

Un alt factor important, ce influențează reacția de transfer de lanț, este *raportul monomer/solvent*. C. Walling și J. Pellon [430] au găsit totuși în studiile lor, asupra polimerizării stirenului în prezența tetraclorurii de carbon, privind activitatea presiunii asupra monomerilor lichizi și telomerilor, că nu există un efect important al acestui factor asupra transferului de lanț.

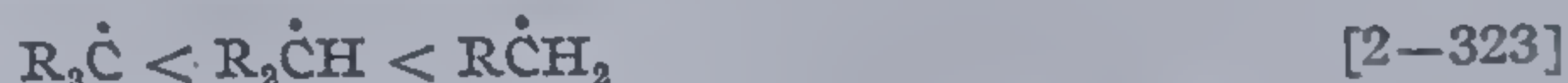
În cazul olefinelor gazoase, a etilenei spre exemplu, se observă că lungimea medie a lanțurilor, în prezența *telomerilor*, crește pe măsura ridicării corespunzătoare a presiunii. Acest efect trebuie considerat însă în principal drept consecința măririi concentrației monomerului și mai puțin a presiunii ca atare.

Ca și în cazul monomerilor, elementele care influențează capacitatea unui agent de transfer de lanț, de a reacționa cu un macroradical, sînt *efectul de conjugare* (rezonanță), *polaritatea* și *factorii sterici*.

Stabilitatea unui radical telomer va fi crescută prin rezonanță, efectele polarității fiind de asemenea importante. În general, vorbind, agenții de transfer de lanț cu reactivitatea cea mai mare sînt cei ce prezintă structuri conjugate. În acest caz, electronul neîmperecheat al macroradicalilor în creștere intră în conjugare cu dubbele legături ale agentului de transfer. Acest fenomen, poate fi ilustrat de următoarea serie, alcătuită în ordinea stabilității radicalilor față de procesul de smulgere a atomului de hidrogen:



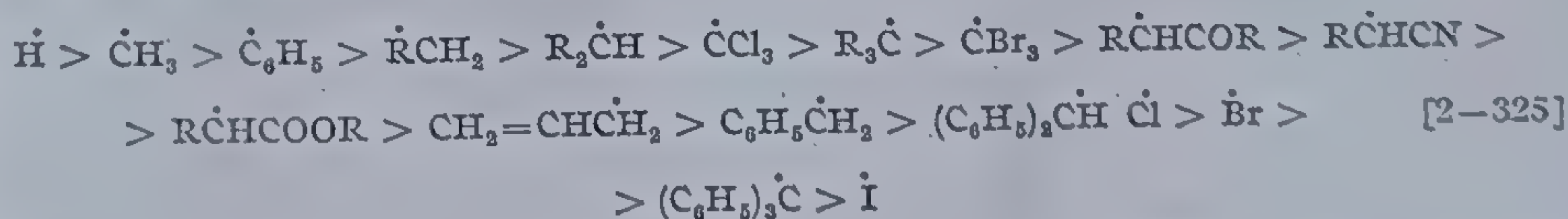
În cazul radicalilor alchilici, ordinea este:



Spre a stabili o ordine a reactivității caracterizînd diverși radicali, s-au luat în considerare diferite efecte, plecînd de la reacția globală de schimb specific:



se obține următorul rezultat:



Desigur radicalul cel mai stabil manifestă reactivitatea cea mai redusă în inițierea unui nou lanț.

O clasă de agenți de transfer, ce merită o tratare aparte este cea a derivaților de tip alilic.

Reacția de creștere, care la majoritatea monomerilor conduce în mod normal la produse cu mase moleculare mari, efectuată în prezența derivaților alilici, se produce cu transfer de lanț, constînd în îndepărtarea unui



hidrogen dintr-o grupă  $-\text{CH}_2-$ . Radicalul alilic format este deosebit de stabil, determinând practic întreruperea lanțului. N. G. Gaylord [431] a cercetat ordinea reactivității diferiților monomeri alilici, determinând fracția efectivă furnizată de transferul de lanț.

Într-un alt studiu F. M. Lewis și F. R. Mayo [432] au arătat că reacția de polimerizare a monomerilor alilici în prezența  $\text{CHCl}_3$  și  $\text{CCl}_4$  produce compuși macromoleculari conținând una pînă la maxim 3 unități structurale.

În tabela 82, alcătuită în baza datelor lui M. S. Karasch și colab. [433], se compară reactivitatea diferiților compuși vinilici față de radicalii triclorometil, rezultați prin descompunerea bromtriclorometanului. Tabelele 83 și 84, cuprind constantele de transfer pentru diferiți compuși în raport cu macroradicalii stirenului și metacrilatului de metil [434]. În sfîrșit, tabela 85 prezintă o comparație a constantelor de transfer de lanț, caracteristice polimerizării radicalice a diferiților monomeri în prezența unor agenți de transfer selectați.

Tabela 82

Reactivitatea relativă a cîtorva monomeri stabilită în raport cu radicalii triclorometil [156]

| Olefine              | Reactivitatea relativă <sup>+)</sup> |
|----------------------|--------------------------------------|
| Stiren               | 100                                  |
| Butadienă            | 18                                   |
| Ciclopentadienă      | 4,5                                  |
| Ciclohexadienă       | 4,0                                  |
| Inden                | 3,0                                  |
| Clorură de metalil   | 1,6                                  |
| $\beta$ -metilstiren | 1,1                                  |
| 1-octenă             | 1,0                                  |
| Ciclopentenă         | 0,8                                  |
| Acetat de vinil      | 0,8                                  |
| Alilbenzen           | 0,7                                  |
| Clorură de alil      | 0,5                                  |
| Ciclohexenă          | 0,2                                  |

\* Drept etalon s-a considerat 1-octena



Tabela 83

Constantele de transfer de lanț în raport cu macroradicalii polistirenului [156]

| Molecula                          | Temperatura °C | $c \times 10$ |
|-----------------------------------|----------------|---------------|
| 1                                 | 2              | 3             |
| Clorură de <i>n</i> -butil        | 60             | 0,04          |
| Clorură de <i>i</i> -butil        | 60             | 1,41          |
| Clorură de <i>sec</i> -butil      | 60             | 1,2*          |
| Bromură de <i>n</i> -butil        | 60             | 0,06          |
| Iodură de <i>n</i> -butil         | 60             | 1,85          |
| Clorură de <i>n</i> -amil         | 60             | 0,44          |
| Clorură de metalil                | 60             | 24,0          |
| Diclorură de metilen              | 60             | 0,15          |
| Diclorură de metilen              | 80             | 9,51          |
| Diclorură de metilen              | 100            | 11,8          |
| Diiodură de metilen               | 60**           | 710           |
| Dibromură de metilen              | 60**           | 110           |
| Diclorură de etilen               | 80             | 9,8           |
| Bis(cloretil)formal               | 80             | 6             |
| 1,4 diclorbutenă-2                | 80             | 51            |
| Dibromstiren                      | 60**           | 1950          |
| Dibromură de stilben              | 60**           | 3020          |
| Clorbenzen                        | 80             | 1,5           |
| <i>o</i> -diclorbenzen            | 80             | 3,4           |
| Dibromură de <i>p</i> -xilen      | 40**           | 150           |
| Clorură de benzil                 | 60             | 1,56          |
| Clorură de benzal                 | 60             | 50            |
| Triclorbenzen                     | 60             | 57,5          |
| Èter metilbenzilic                | 68             | 6             |
| Èter <i>p</i> -clor benziletilic  | 68             | 4             |
| Èter <i>p</i> -brom benzilmetilic | 18             | 6             |
| Èter <i>p</i> -cianobenzilmetilic | 68             | 20            |
| Cloroform                         | 60             | 0,5           |
| Tetraclorură de carbon            | 60             | 92            |
| Tetraclorură de carbon            | 100            | 185           |
| Tetrabromură de carbon            | 60             | 13600         |
| Acid cloracetic                   | 68             | 200           |
| Acid bromacetic                   | 68             | 300           |
| Acid iodacetic                    | 68             | 8000          |
| Acid tricloracetic                | 60             | 66            |
| Clorură de cloracetil             | 60*            | 3300          |
| Bromură de acetil                 | 60*            | 8600*         |
| Clormetilacetat                   | 60             | 0,3           |
| Dicloretilacetat                  | 60             | 1,3           |
| Tricloretilacetat                 | 60             | 65            |
| Diclordietilmalonat               | 60             | 30            |
| Bromdietilmalonat                 | 60             | 700           |
| Dibromdietilmalonat               | 60             | 12000         |
| Dietilmalonat                     | 60             | 0,47          |
| Acid propionic                    | 60             | 0,05          |
| Acid fenilacetic                  | 60             | 6,0           |

\* Valori nesigure

\*\* Polimerizare termică, restul inițiați cu peroxid de benzoil



Tabela 83 (continuare)

| 1                      | 2    | 3     |
|------------------------|------|-------|
| Anhidridă acetică      | 60   | 0,7   |
| Aldehidă butirică      | 60   | 5,7   |
| Acetonă                | 80   | 4,1   |
| Metiletilcetonă        | 80   | 5,0   |
| Ciclohexanonă          | 60   | 40    |
| Benzoină               | 80   | 7,9   |
| Dibenzoilmetan         | 60   | 7     |
| Alcool izopropilic     | 100  | 1,7   |
| Alcool butilic         | 10   | 0,06  |
| Alcool terțiar butilic | 100  | 0,55  |
| Alcool alilic          | 10   | 45    |
| Alcool propargilic     | 10   | 7,0   |
| Hidrochinonă           | 10   | 3,6   |
| Acetoximă              | 10   | 2,2   |
| Acetonitril            | 10   | 0,44  |
| 2-metil propionitril   | 100  | 2,7   |
| n-butilamină           | 60   | 0,5   |
| Anilină                | 60   | 2,0   |
| Piperidină             | 60   | 1,0   |
| Piridină               | 60   | 0,6   |
| 1,4 dioxan             | 60   | 0*    |
| Benzen                 | 60** | 0,018 |
| Toluen                 | 60** | 0,125 |
| Etilbenzen             | 60** | 0,67  |
| Izopropilbenzen        | 60** | 0,82  |
| Terțiar-butilbenzen    | 60** | 0,06  |
| Difenil metan          | 60** | 2,53  |

Tabela 84

Constantele de transfer de lanț în raport cu macroradicalii metacrilatului de metil [153]

| Molecula               | Temperatura °C | c × 10 <sup>4</sup> |
|------------------------|----------------|---------------------|
| Clorură de n-butil     | 80             | 1,2                 |
| Clorură de benzoil     | 60             | 4,2 —               |
| Clorbenzen             | 80             | 0,2                 |
| Clorură de metilen     | 80             | 0,22                |
| Clorură de etilen      | 80             | 0,76                |
| Clorură de propilen    | 80             | 0,68                |
| Cloroform              | 80             | 1,4                 |
| 1, 1, 1 triclorețan    | 80             | 0,6                 |
| Tetraclorețan simetric | 80             | 0,2                 |
| Tetraclorură de carbon | 60             | 27000               |
| Tetrabromură de carbon | 80             | 0,24                |
| Acid acetic            | 80             | 0,24                |
| Acetat de etil         | 80             | 0,9                 |
| Acid izobutiric        | 80             | 0,23                |
| Acetonă                | 80             | 0,23                |
| Metil etil cetonă      | 80             | 0,27                |



Tabela 84 (continuare)

| Molecula                 | Temperatura °C | $c \times 10^4$ |
|--------------------------|----------------|-----------------|
| Metilizobutilcetonă      | 80             | 0,7             |
| Alcool izopropilic       | 80             | 1,8             |
| Alcool normal butilic    | 80             | 1,9             |
| Alcool izobutilic        | 80             | 0,25            |
| Alcool butilic secundar  | 80             | 0,25            |
| Alcool butilic terțiar   | 80             | 0,85            |
| Dioxan                   | 80             | 0,10            |
| Benzen                   | 80             | 0,22            |
| Toluen                   | 80             | 0,075           |
| Etilbenzen               | 80             | 0,53            |
| Izopropilbenzen          | 80             | 1,35            |
| Terțiarbutilbenzen       | 80             | 1,9             |
| Ciclohexan               | 80             | 0,1             |
| Metilciclohexan          | 80             | 0,2             |
| Izopropilmercaptan       | 60             | 3800            |
| <i>n</i> -butilmercaptan | 60             | 6600            |
| <i>n</i> -amilmercaptan  | 100            | 8000            |
| Tiofenol                 | 60             | 27000           |
| 2-Hidroxietilmercaptan   | 60             | 1800            |
| Carboximetilmercaptan    | 60             | 6300            |

Tabela 85

Compararea constantelor de transfer de lanț ( $c \times 10^4$ ) pentru monomeri vinilici și câțiva agenți de transfer de lanț selectați [156]

| Agentul de transfer                         | Stiren              | Metacrilat <sup>a)</sup><br>de metil | Nitril<br>acrilic <sup>b)</sup> | Acetat<br>de etil <sup>c)</sup> | Acrilat<br>de metil <sup>d)</sup> | Acetat <sup>e)</sup><br>de vinil |
|---|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ciclohexan                                  | 0,024 <sup>f)</sup> | 0,010                                | 206                             | 0,61                            | 1,2                               | 6,6                              |
| Benzen                                      | 0,018 <sup>f)</sup> | 0,075                                | 2,5                             | 0,27                            | 0,45                              | 3,0                              |
| Toluen                                      | 0,125 <sup>g)</sup> | 0,525                                | 5,8                             | 1,84                            | 2,7                               | 21,0                             |
| Clorbenzen                                  | 1,5 <sup>g)</sup>   | 0,20                                 | 0,74                            | —                               | 0,52                              | 8,25                             |
| Acetonă                                     | 4,1 <sup>g)</sup>   | 0,225                                | 1,13                            | 0,27                            | 1,1                               | 112,5                            |
| Cloroform                                   | 0,5 <sup>h)</sup>   | —                                    | 5,6                             | 1,57                            | 2,5                               | —                                |
| Tetraclorură<br>de carbon                   | 92                  | 1,4                                  | 5,6                             | 1,57                            | 2,5                               | —                                |
| Dimetil-<br>anilină <sup>i)</sup>           | 53                  | 4,30                                 | 1040                            | 380 <sup>j)</sup>               | —                                 | —                                |
| Tetrabromură<br>de carbon <sup>l)</sup>     | 22000               | 2700                                 | 900                             | —                               | 4100                              | 390000                           |
| <i>n</i> -Butil-<br>mercaptan <sup>m)</sup> | 220000              | 6700                                 | —                               | —                               | 16000                             | 4800                             |

a) la 80°C; b) 60°C; c) Toluen, cloroform și tetraclorură de carbon la 70°C și 60°C; d) la 80°C; e) 60°C; f) 60°C; g) 80°C; h) 60°C; i) 50°C; j) 50°C; valoarea pentru butilacrilat; l) la 60°C; m) la 100°C, valoarea pentru metacrilonitril; n) la 60°C.



## 2.5.7. Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene

### 2.5.7.1. Caracterizarea generală a cineticii polimerizării radicalice

Cinetica unei reacții chimice reprezintă desigur unul dintre cele mai importante aspecte ale desfășurării sale. În cazul proceselor de polimerizare aceasta capătă o semnificație deosebită, comparativ cu cea caracteristică reacțiilor obișnuite. Ea implică astfel, alături de stabilirea vitezei și ordinului de reacție, particularități specifice ca evaluarea maselor moleculare medii, a distribuției acestora, etc.

Înțelegerea esenței proceselor de polimerizare radicalică a fost legată în principal de recunoașterea caracterului înlănțuit al acestei reacții. În anul 1930 A. V e r n o n și H. T a y l o r au arătat [435] că randamentul cuantic al fotopolimerizării acetatului de vinil este de ordinul  $10^3$ , dovedind caracterul radicalic al acestei reacții. N. N. S e m e n o v [436] în lucrarea sa „*Reacții în lanț*”, apărută în anul 1934 tratează polimerizarea ca model de reacție înlănțuită.

Recunoașterea mecanismului înlănțuit al polimerizării a impus imediat necesitatea studiului reacțiilor elementare ale acestui proces, cinetica devenind una dintre metodele principale ale cercetării mecanismului polimerizării.

În lucrările mai vechi, referitoare la cinetica polimerizării, autorii semnalau existența unor perioade de inducție importante, constând în faptul că în stadiul său inițial reacția se desfășura extrem de lent, uneori neobservabil, dar cu viteză în continuă creștere. Valori constante ale vitezei de polimerizare sau nu se atingeau deloc, sau se obțineau doar la grade mari de transformare, (spre exemplu după consumarea a 10—20% din monomer).

Pînă la sfîrșitul anului 1930 perioada de inducție era privită ca o particularitate caracteristică procesului de polimerizare, pusă fie pe seama vitezei mici de formare a „centrilor activi” sau a vitezei lor reduse de stabilizare. Această reprezentare echivalează cu presupunerea că în timpul polimerizării concentrația staționară a centrelor active sau nu se instaurează, sau se atinge abia după ce o parte importantă din monomer a polimerizat.

În laboratoarele lui G. S c h u l z și S. S. M e d v e d e v [437, 438] s-au efectuat experiențe care au permis presupunerea că polimerizarea decurge fără perioade de inducție importante, doar în cîteva cazuri particulare. Metodica utilizată în aceste lucrări nu a permis însă urmărirea cineticii de reacție chiar din „momentul zero”. Acest „moment zero” n-a putut fi cu precizie fixat, căci polimerizarea s-a inițiat fie pur termic, fie cu inițiatori termici (peroxid de benzoil), implicînd trecerea necontrolată a unui interval de timp din momentul introducerii vasului de reacție în termostat pînă la începutul real al reacției. Final, problema s-a rezolvat prin utilizarea inițierii fotochimice, ușor de controlat și a metodei dila-



tometrice, extrem de sensibilă, care au permis urmărirea cu precizie absolută și relativă avansată a vitezei de polimerizare din momentul inițial al reacției [439]. S-a arătat astfel, că acetatul de vinil purificat, polimerizează fără o perioadă de inducție importantă, viteza staționară a procesului instaurându-se după maxim 1—3 minute, în domeniul gradelor mici de transformare. Totodată s-a arătat că perioadele de inducție sînt determinate de existența în monomer a impurităților inhibitoare.

În unele cazuri, polimerizarea unui monomer insuficient purificat, se caracterizează prin perioade de inducție îndelungate, în timpul cărora reacția nu se observă. După epuizarea perioadei de inducție reacția atinge „brusc” viteza staționară. Trecerea de la perioada de inducție la viteza staționară se realizează adesea rapid, ceea ce se traduce pe curba cinetică într-o inflexiune [440—441]. Curbe cinetice de acest tip pot fi explicate numai în baza teoriei cinetice [442, 443].

Oxigenul, în numeroase ocazii, acționează ca agent eficace de inhibare a polimerizării. În alte cazuri el poate favoriza dimpotrivă inițierea acestui proces, formînd cu monomerul, combinații peroxidice nestabile. În funcție de monomer și condițiile polimerizării predomină una sau cealaltă dintre comportările menționate. Din acest motiv, îndepărtarea atentă a oxigenului dizolvat în monomer, cît și a celui aflat în vasul de reacție, este o condiție importantă pentru obținerea unor date cinetice utile în discutarea mecanismului polimerizării și determinarea constantelor reacțiilor elementare.

Pe măsura consumării monomerului viteza de polimerizare evident va scădea. Curbele cinetice, denumite de obicei „normale” se obțin prin polimerizarea monomerului într-un solvent inert, care dizolvă în același timp și polimerul. Totuși la polimerizarea în „masă” a multor monomeri, sau în soluții concentrate, după atingerea unui anumit grad de transformare viteza de polimerizare începe să crească și diminuează doar la conversii foarte mari. Dacă în monomer se dizolvă cantități determinate de polimer, polimerizarea sa decurge chiar din primele momente cu viteze crescînde [443]. În figura 61 se observă modificarea formei curbelor de polimerizare a stirenului în soluție, în funcție de concentrația monomerului [444]. Dacă polimerul format este insolubil în monomer sau în solventul inițial, polimerizarea decurge chiar din primul moment cu viteză crescîndă. Totuși și în acest caz efectuarea polimerizării într-un mediu ce dizolvă polimerul elimină creșterea vitezei în stadiul inițial al reacției, conducînd la curbe cinetice normale. Cauza care determină în anumite cazuri abaterea curbelor cinetice de la tipul normal este modificarea proprietăților mediului de reacție datorită formării macromoleculelor [445—448]. Cînd polimerizarea decurge în mediu extrem de vîscos, di-

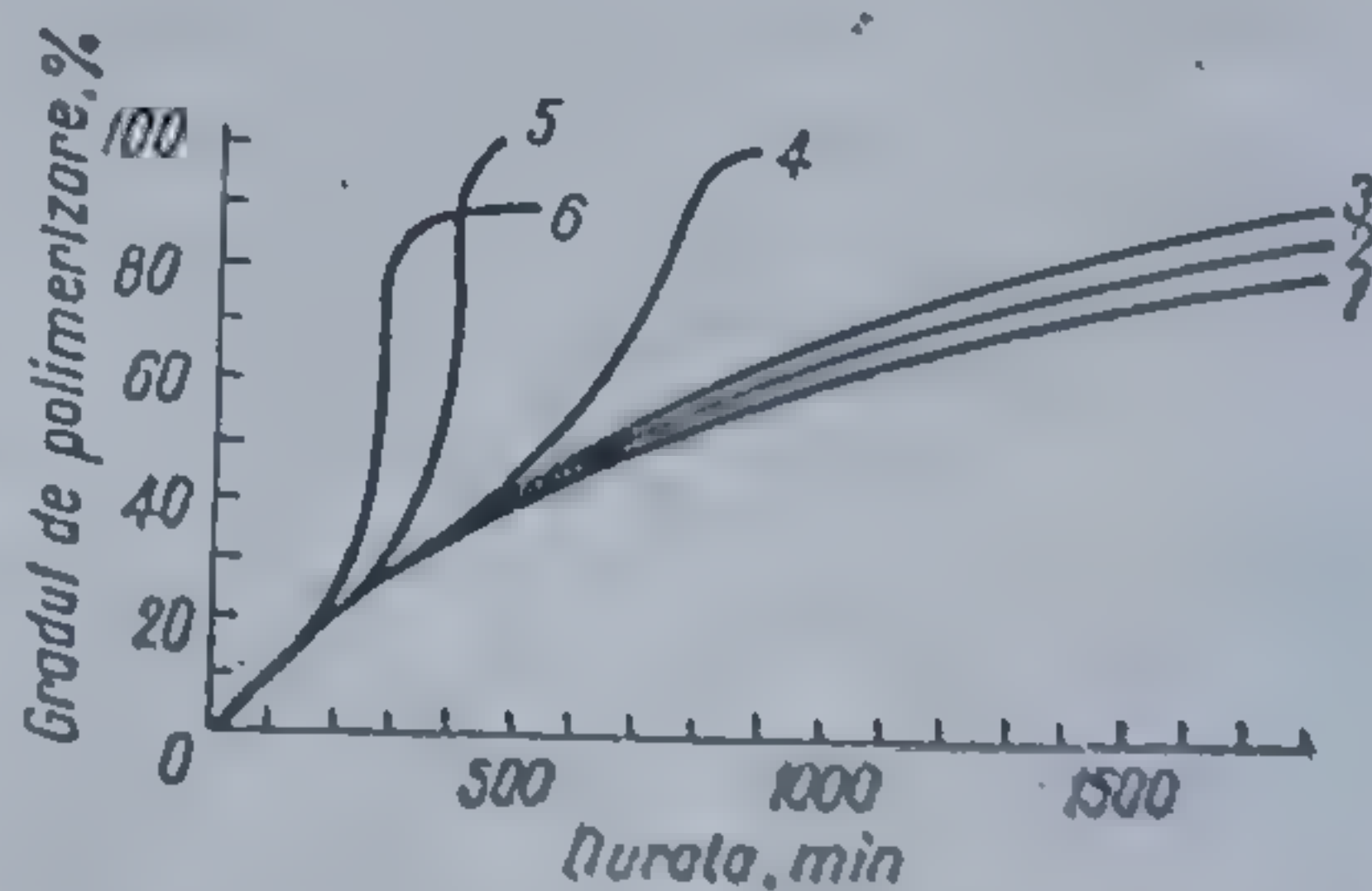


Fig. 61 Curbele cinetice ale polimerizării stirenului în soluții benzenice: variația gradului de polimerizare cu durata la diferite concentrații [445]:

1 — 10% stiren; 2 — 20% stiren; 3 — 40% stiren; 4 — 60% stiren; 5 — 80% stiren; 6 — 100% stiren [70]



fuzia radicalilor polimeri se limitează sau chiar se întrerupe, ceea ce reduce întâlnirea capetelor active ale macroradicalilor; se produce deci scăderea vitezei de întrerupere a lanțurilor reactive și accelerarea reacției de creștere.

Stadiul inițial al polimerizării (la conversii mici) este mai comod pentru cercetări cinetice ale mecanismului polimerizării și pentru determinarea constantelor reacțiilor elementare. În aceste condiții, produsele reacției — macromoleculele — nu influențează desfășurarea reacției și polimerizarea poate fi tratată conform legilor cineticii compușilor micromoleculari.

Privind comparativ polimerizarea radicalică cu alte metode de sinteză a compușilor macromoleculari, rezultă o serie de asemănări, precum și câteva particularități cinetice distinctive [449].

Toate procesele de polimerizare constau dintr-un număr de reacții elementare ce contribuie la „cinetica totală”. Etapa care constituie în esență polimerizarea este cea de creștere, realizând reunirea unui număr însemnat de unități structurale într-o catenă de dimensiuni mari.

De multe ori, reacția de inițiere se produce ca fază distinctă datorită acțiunii catalizatorului sau inițiatorului, alături însă această etapă nu diferă de actele ulterioare ale propagării prin mărimea moleculelor formate.

Majoritatea proceselor de polimerizare, prezintă o fază de întrerupere constând în inactivarea continuă a macroradicalilor în creștere. Din punct de vedere cinetic, această reacție trebuie însă distinsă cu grijă de altele simultan posibile și mai ales de transferul de lanț, care influențează mărimea moleculelor individuale, fără să aibă în mod necesar un efect asupra vitezei de reacție. În acest caz nu este vorba propriu-zis de un proces de întrerupere, ci de diminuarea concentrației în specii active, în timpul etapei de propagare.

Deși reacțiile de transfer și întrerupere sînt diferite din punct de vedere al vitezei, ele sînt echivalente ca grad de polimerizare, caracteristic macromoleculelor obținute. Tabela 86, arată sintetic efectele produse de diferitele

Tabela 86

Influența diferitelor reacții elementare ale polimerizării radicalice asupra vitezei și gradului de polimerizare [449]

| Tipul de reacție     | Influența reacției asupra: |                          |
|----------------------|----------------------------|--------------------------|
|                      | vitezei globale            | gradului de polimerizare |
| Inițiere             | Crește                     | Scade                    |
| Propagare (creștere) | Crește                     | Crește                   |
| Transfer             | Nu (sau scade)             | Scade                    |
| Întrerupere          | Scade                      | Scade                    |

reacții elementare asupra vitezei totale și gradului de polimerizare mediu ( $\overline{GP}$ ).

Privind comparativ polimerizarea în lanț cu policondensarea, rezultă că în primul caz realizarea procesului depinde în principal de reacția repe-



tată a unui termen activ (radical, ion sau complex), în timp ce policondensarea progresează prin repetarea unei reacții simple (condensarea) între molecule a căror dimensiuni cresc gradat. În tabela 87 se prezintă diferențele principale între cele două metode de sinteză a compușilor macromoleculari.

Tabela 87

Particularitățile cinetice ale obținerii compușilor macromoleculari prin polimerizare în lanț și policondensare [449]

| Policondensare   | Polimerizare în lanț   |
|--|--|
| 1. Produse cu mase moleculare mari se obțin doar la conversii mari                         | Produse cu mase moleculare mari se obțin chiar în primele momente ale reacției               |
| 2. Reacțiile de creștere a lanțului implică specii moleculare de toate dimensiunile        | Fiecare reacție de propagare implică o unitate de monomer                                    |
| 3. Concentrația monomerului se diminuează rapid în etapele inițiale ale reacției           | Monomerul, ca specie moleculară rămâne în cantitatea cea mai mare până la sfârșitul reacției |
| 4. După primele stadii creșterea decurge aproape în întregime între moleculele polimerului | Moleculele polimerului, odată formate, nu mai reacționează între ele.                        |

O reacție de polimerizare în lanț se caracterizează prin repetarea de un număr mare de ori a unei faze a reacției, în care un promotor activ se regenerează continuu. În genere se consideră că reacțiile de formare și dispariție a promotorului se produc cu viteze comparabile ceea ce determină instaurarea unui echilibru, în urma căruia centrii activi rezultă cu o concentrație constantă. Acest tip de sistem, se tratează matematic ca „*stare aproximativ staționară*”. Criteriul esențial pentru instaurarea stării staționare constă în aceea ca viteza totală a modificării concentrației promotorului să fie mult mai mică, comparativ cu cea de formare și dispariție a sa [450].

Notînd prin X — promotorul, prin P — polimerul și respectiv prin  $v_1$ ,  $v_2$  și  $v_3$  vitezele de inițiere, creștere și întrerupere, indicele  $n$  (la X sau P) indicînd numărul de unități structurale participante la formarea compușilor intermediari sau finali, *criteriul staționarității* se exprimă prin:

$$v_1 = v_3 \quad [2-326]$$

și

$$\frac{d[X]}{dt} \ll v_1 \text{ sau } v_3 \quad [2-327]$$

unde:

$$[X] = \sum_n [X_n] \quad [2-328]$$

reprezentînd concentrația totală a promotorului.



Tabela 88

## Reprezentarea mecanismului de reacție în polimerizarea în lanț [449]

| Reacția elementară | Reprezentarea cINETICĂ   | Viteza de reacție         |
|--------------------|--|---------------------------|
| Inițiere           | $\rightarrow x_1$  | $v_1$                     |
| Creștere           | $x_n + M \xrightarrow{k_2} x_{n+1}$                            | $v_2 = k_2[x] [M]$        |
| Înterupere:        |  |                           |
| de ordinul I       | $x_n \xrightarrow{k_3} P_n$                                    | $v_3 = k_3[x]$            |
| de ordinul II      | $x_n + x_m \xrightarrow{k_{31}} P_n + P_m$<br>disproporționare | $[v_{31} = k_{31} [x]^2]$ |
|                    | $x_n + x_m \xrightarrow{k_{32}} P_{n+m}$<br>recombinație       | $v_{32} = k_{32} [x]^2$   |

Mecanismul de reacție poate fi prezentat ca în tabela 88, în care reacțiile elementare au indicate și constantele specifice de viteză.

Reacția principală ce implică consumarea monomerului este propagarea, deci viteza globală, egală cu cea de dispariție a monomerului este dată de:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_2 = k_2[X] [M] \quad [2-329]$$

Comportarea cinetică totală, pentru orice caz individual, depinde de forma expresiei care dă valoarea  $[X]$ , derivând din condiția de aplicare a stării staționare ( $v_1 = v_3$ ). Dacă întreruperea decurge prin una din ultimele două posibilități, viteza de reacție nu este practic afectată căci amândouă sînt de ordinul doi în raport cu concentrația promotorului. Rezultatele vor fi însă cu totul altele atunci cînd predomină primul mecanism (întreruperea de ordinul unu în raport cu concentrația promotorului). Soluția cea mai generală de calcul a vitezei globale de polimerizare, ar trebui să includă ambele posibilități, dar aceasta ar conduce la o complicare împovărătoare a ecuației pătratice. Separat ele pot fi exprimate prin:

Înteruperea de ordinul I:

$$v_1 = [X]k_3 \quad [2-330]$$

$$v_2 = \frac{k_2 v_1 [M]}{k_3} \quad [2-331]$$

Înteruperea de ordinul II:

$$v_1 = k_3 [X]^2 \quad [2-332]$$

$$v_2 = k_2 \left( \frac{v_1}{k_3} \right)^{1/2} [M] \quad [2-333]$$



Forma cinetică este astfel redusă la determinarea vitezei de inițiere, mărime ce se poate deduce experimental.

În polimerizarea radicalică promotorii sînt centre reactive cu caracter radicalic, deci  $X = R$ .

#### 2.5.7.2. Ecuațiile cinetice ale reacțiilor elementare

Studiul cinetic al reacțiilor de polimerizare, permite alegerea condițiilor optime în vederea obținerii produselor cu proprietăți dorite (spre exemplu un grad de polimerizare mediu —  $\overline{GP}$ , determinat). Determinarea constanțelor de viteză ale reacțiilor elementare, are ca scop stabilirea corelației dintre structura monomerilor și capacitatea lor de polimerizare.

Avînd în vedere sensibilitatea deosebită a reacțiilor în lanț față de impurități, măsurătorile cinetice se efectuează luînd deosebite precauții. Astfel se utilizează reactanți caracterizați prin puritate avansată, monomerii obținîndu-se în acest scop, uneori prin evaporarea unor probe parțial polimerizate. Pentru evitarea oxigenului atmosferic este necesară degazarea reactanților și vasului de reacție, polimerizarea conducîndu-se în atmosferă de gaz inert.

Studiul cinetic al polimerizărilor în lanț se face de obicei la conversii mici (pînă la grade de transformare de cca. 5%). În aceste condiții polimerul format nu influențează practic mersul reacției, presupunerile ce se admit pentru simplificarea schemei cinetice verificîndu-se satisfăcător.

Viteza de polimerizare se obține urmărind variația unor proprietăți ce pot fi corelate cu concentrația monomerului nereacționat, sau a polimerului format. Cele mai utilizate metode în acest scop sînt:

1) — metoda gravimetrică care constă în cîntărirea polimerului format la diferite intervale de timp și îndepărtarea celorlalte componente din proba de analizat;

2) — determinarea monomerului nereacționat;

3) — stabilirea variației densității sistemului de reacție, sau a contracției de volum prin metoda dilatometrică;

4) — urmărirea variației indicelui de refracție în timpul polimerizării;

5) — determinarea calorimetrică a căldurii de reacție degajate;

6) — stabilirea viscozimetrică a concentrației polimerului; metoda se bazează pe faptul că în cazul polimerizărilor radicalice, gradul mediu de polimerizare  $\overline{GP}$ , care alături de concentrația polimerului influențează sensibil viscozitatea mediului, nu depinde de conversie.

În anumite cazuri concrete pot fi găsite diferite metode bazate pe urmărirea unor caracteristici fizice ce variază monoton cu conversia, ca: *activitatea optică, polarizarea magnetică, presiunea amestecului inițial* (dacă monomerul se află în stare gazoasă în condițiile reacției), etc.

Pentru aceasta se trasează diagrama experimentală grad de transformare (conversie) — timp și prin derivarea ei grafică se obține variația vitezei globale de transformare în funcție de durată (fig. 62).



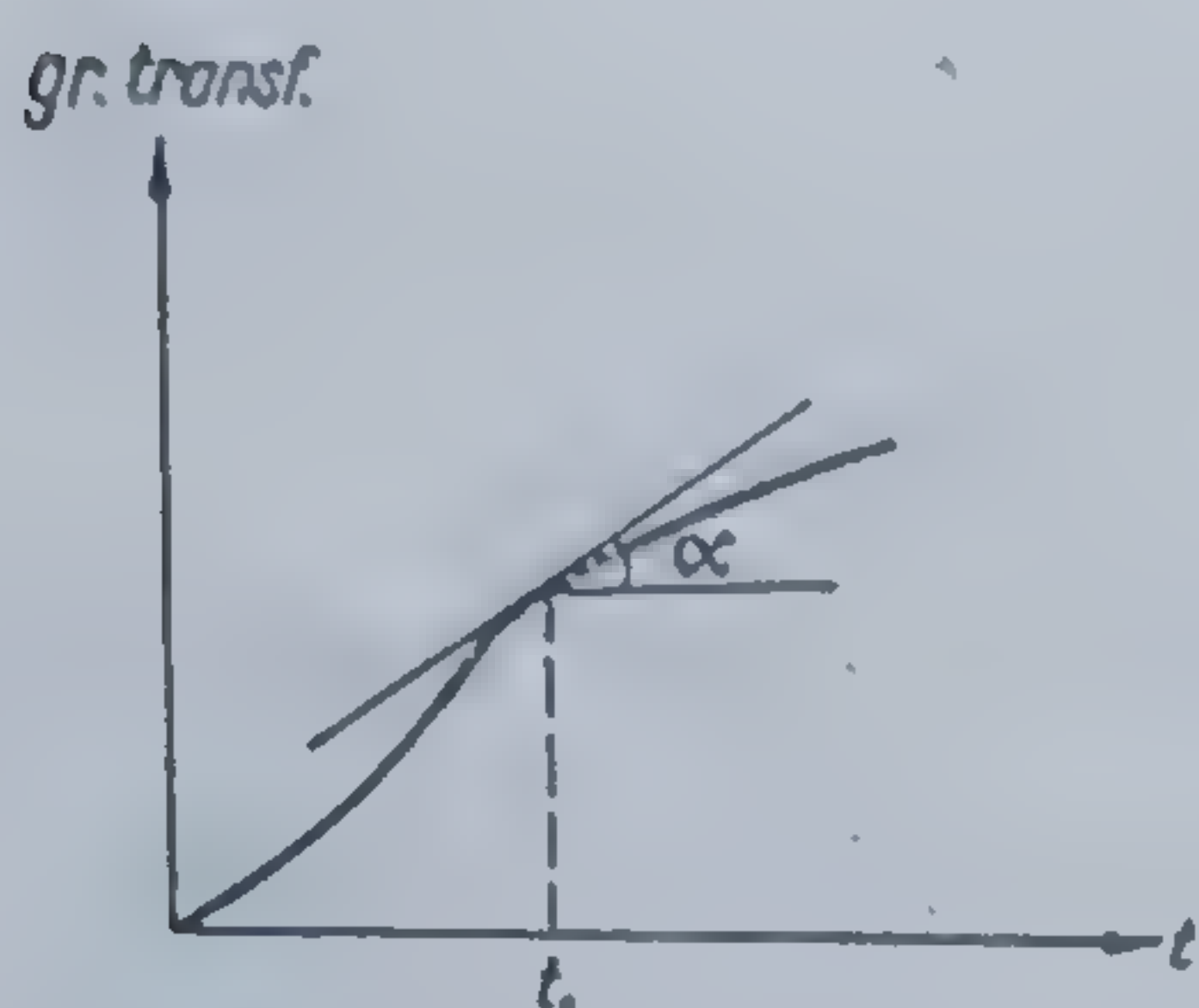


Fig. 62 Determinarea vitezei momentane din diagrama de conversie:

$$v_{t_1} = - \left( \frac{dM}{dt} \right)_{t_1} = (\operatorname{tg} \alpha)_{t_1} \quad [451]$$

Pentru stabilirea unor scheme cinetice cât mai simple, se fac unele presupuneri ce se verifică mulțumitor la conversii mici.

Astfel dacă lungimea lanțului cinetic este mare, viteza totală de consum a monomerului —  $dM/dt$ , poate fi egalată cu viteza de consum a acestuia în etapa de creștere avem:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n k_{2n} [M] [R_n^{\cdot}] \quad [2-334]$$

sau dacă constantele vitezelor de creștere și întrerupere sînt independente de lungimea lanțului și conversie:

$$k_{21} = k_{22} = k_{2n} = k_2 \quad [2-335]$$

și în mod similar pentru valorile individuale ale celor două tipuri de întrerupere  $k_{31}$  și  $k_{32}$ .

Această presupunere este verosimilă căci reactivitatea unui radical este determinată de structura moleculei la care se află dispus electronul liber, or în procesele de polimerizare homolitică macroradicalii în creștere au aceeași structură, diferind doar prin lungimea lanțului.

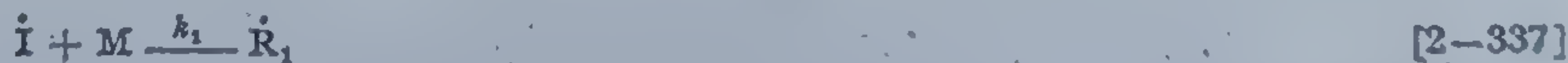
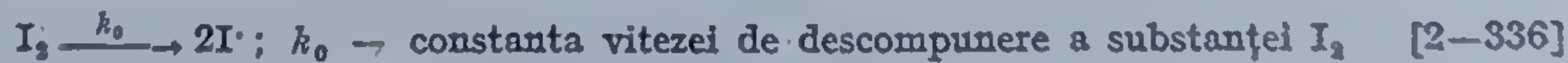
Dacă însă în timpul desfășurării polimerizării radicalice se instaurează o stare staționară, viteza de modificare a concentrației radicalilor intermediari fiind neglijabilă, poate fi anulată. Această condiție, implicînd identitatea vitezelor de formare și dispariție a radicalilor nu se respectă însă întotdeauna cu rigurozitate. Starea staționară se atinge de fapt la o durată infinită de polimerizare, în acest caz însă concentrația reactanților scade foarte mult, iar concentrația în radicali liberi nu mai rămîne constantă. Aproximarea stării staționare este valabilă numai pentru durate la care asemenea modificări sînt neglijabile.

Întreruperea, implicînd radicali primari, poate fi omisă, căci concentrația lor este infimă comparativ cu concentrația totală a radicalilor liberi, în condițiile unui lanț cinetic lung.

Astfel schema cinetică a polimerizării radicalice poate fi exprimată prin:

#### Inițierea:

1) — realizată cu ajutorul unei substanțe  $I_2$ , adăugată în mediul de reacție, care furnizează radicali prin descompunere termică:



Viteza reacției [2-336], luînd în considerare că descompunerea unei molecule de inițiator furnizează doi radicali este:

$$v_0 = 2k_0[I_2] \quad [2-338]$$



iar

$$v_1 = k_1[I^*] [M] \quad [2-339]$$

Raportul celor două viteze, reprezentînd fracțiunea radicalilor ce participă la inițiere se notează cu  $f$  și se denumește eficacitatea inițierii:

$$f = \frac{v_1}{v_0} \quad [2-340]$$

Viteza reacției de inițiere se poate exprima deci prin:

$$v_1 = k_1[I_2] \text{ în care } k_1 = 2fk_0 \quad [2-341]$$

Aceasta înseamnă că eficacitatea inițierii ( $f$ ) nu variază în cursul reacției. Monomerul fiind în mare exces față de radicali concentrația sa nu va influența viteza inițierii. Pe de altă parte raportul  $[I^*]/[I_2]$  rămîne constant.

În unele cazuri speciale (concentrație mică în monomer, inițiere însoțită de procese secundare) viteza inițierii variază și cu concentrația monomerului, expresia generală fiind:

$$v_1 = k_1[I_2] [M]^\alpha \text{ în care } \alpha \geq 0 \quad [2-342]$$

$v_0$  fiind viteza de ordinul I pentru descompunerea inițiatorului,

$$v_2 = k_2 \left( \frac{2k_0[I_2]}{k_3} \right)^{1/2} [M] \quad [2-343]$$

Acesta este tipul cel mai frecvent de polimerizare radicalică.

2) — realizată prin activarea fotochimică a dublei legături a monomerului, provocată de o rază de lumină incidentă a cărei intensitate este  $I$ . Considerînd că aceasta este absorbită parțial, viteza de inițiere se poate exprima prin:

$$v_1 = kI [M] \quad [2-344]$$

iar

$$v_2 = k_2 \left( \frac{kI}{k_3} \right)^{1/2} [M]^{3/2} \quad [2-345]$$

3) — realizată prin activarea termică a monomerului:

$$v_1 = k_1[M]^2 \quad [2-346]$$

$$v_2 = k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [M]^3 \quad [2-347]$$

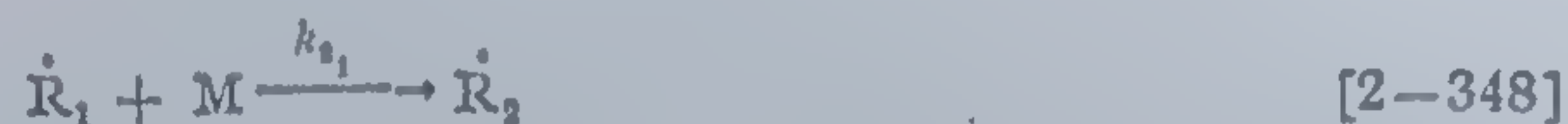
reacția fiind în acest caz de ordinul II.

Din exemplele prezentate, rezultă clar, că ordinul de reacție raportat la monomer este determinat de tipul procesului de inițiere folosit.



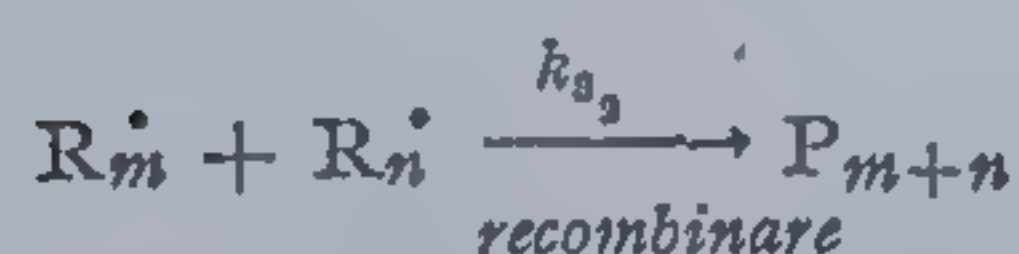
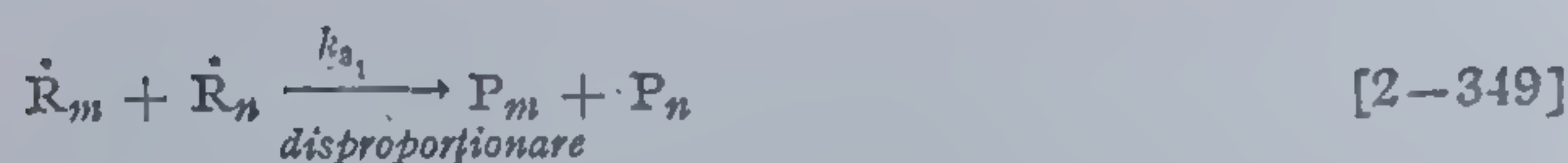
Următoarea etapă:

Creșterea, exprimată într-o formă generală:



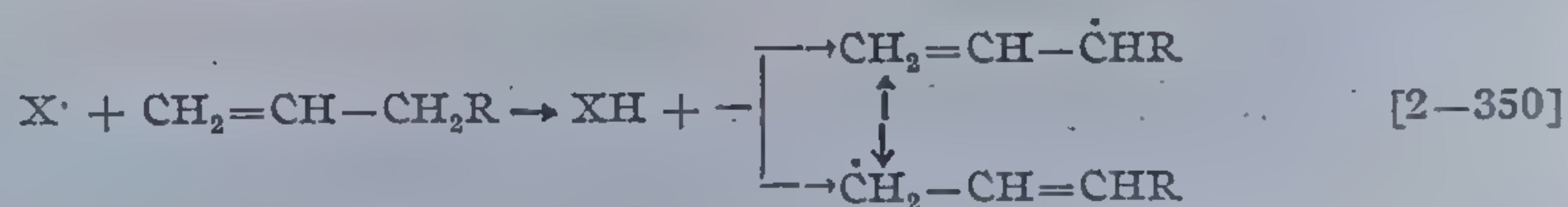
și

Înteruperea:

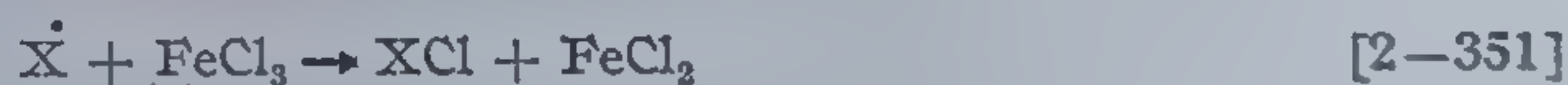


În toate exemplele discutate se presupune că înteruperea este de ordinul II. Înteruperea de ordinul I apare în sistemele radicalice fie ca rezultat al reacției de transfer, când se formează un radical caracterizat printr-o durată de existență excepțional de mare și o tendință redusă de a reiniția polimerizarea, fie ca o consecință a reacției de transfer electronic cu un ion metalic de tranziție.

Primul tip reprezintă „transferul distructiv al lanțului”, deja discutat, cel mai bine reprezentat prin reacția de formare a radicalilor de tip alilic.



Cel de al doilea este de fapt o reacție bimoleculară, întrucât ionul metalic are un electron neîmperecheat pe nivelul *d* sau *j*, fiind el însuși un radical [452, 453]:



Aplicînd simplificările propuse, reacțiilor elementare din schema cinetică [2-336], [2-337], [2-348] și [2-349], rezultă:

$$\frac{d[I \cdot]}{dt} = v_1 - k_1[I \cdot][M] = 0$$

$$\frac{d[R_1 \cdot]}{dt} = k_1[I \cdot][M] - k_2[R_1 \cdot][M] - (k_{s1} + k_{s2})[R_1 \cdot]$$

$$\Sigma[R_n] = 0$$

$$\frac{d[R_n \cdot]}{dt} = k_2[R_{n-1} \cdot][M] - k_3[R_n \cdot][M] - (k_{s1} + k_{s2})$$

$$[R_n \cdot] \Sigma_n [R_n \cdot] = 0$$



Însumarea acestor ecuații dă:

$$v_1 = (k_{3_1} + k_{3_2})[R\cdot]^2 + k_2[R_n\cdot][M] \quad [2-352]$$

în care  $[R\cdot] = \sum_n [R_n\cdot]$ , iar viteza de întrerupere  $\left(-\frac{d[R\cdot]}{dt}\right)$  egală cu  $k_3[R\cdot]^2$  și nu cu  $2k_3[R\cdot]^2$ , cum este în realitate. Termenul al doilea din partea dreaptă a ecuației [2-352] se poate neglija în condițiile existenței unui lanț lung, căci atunci când  $n$  crește,  $[R_n\cdot]$  scade datorită întreruperii ce se manifestă pe toate stadiile de creștere. Pentru o valoare mare a lui  $n$   $[R_n\cdot]$  va fi neglijabil. Înlocuind valoarea lui  $[R\cdot]$  din ecuația [2-352] în [2-334], viteza polimerizării rezultă:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M] \left( \frac{v_1}{k_{3_1} + k_{3_2}} \right)^{1/2} \quad [2-353]$$

Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația monomerului rezultă din figura 63.

Lungimea lanțului cinetic  $\nu$ , definit ca numărul mediu al moleculelor de monomer reacționate în urma unui act de inițiere, se poate calcula în baza următoarelor considerații: în unitatea de timp și volum apar  $N_i$  și reacționează  $N$  molecule de monomer. Prin definiție:

$$\nu = \frac{N}{N_i} = \frac{v}{v_1} \text{ sau } \nu = -\frac{d[M]}{dt} \cdot \frac{1}{v_1} \quad [2-354]$$

S-a admis însă că  $v = v_2$  iar  $v_1 = v_3$ , deci prin calcule se ajunge:

$$\nu = \frac{k_2[M][R\cdot]}{k_3[R\cdot]^2} = \frac{k_2[M]}{k_3[R\cdot]} \quad [2-355]$$

Înlocuind valoarea lui  $[R\cdot]$  din ecuația [2-352], se obține valoarea lanțului cinetic ( $\nu$ ) în funcție de viteză globală:

$$\nu = -\frac{dM}{dt} \cdot \frac{1}{R_i} = k_2[M] \{v_1(k_{3_1} + k_{3_2})\}^{1/2} \quad [2-356]$$

Lungimea lanțului molecular, definită prin gradul mediu de polimerizare ( $\overline{GP}$ ) exprimă în medie numărul moleculelor de monomer reacționate, pentru a forma o macromoleculă (numărul mediu de meri dintr-o macromoleculă) și poate fi redat ca raportul vitezelor de formare și întrerupere, monomerul fiind separat de polimerul format, iar concentrația ambilor reactanți exprimată în unități molare:

$$\overline{GP} = -\frac{d[M]}{d[P]} = \frac{v_2}{v_3} \quad [2-357]$$

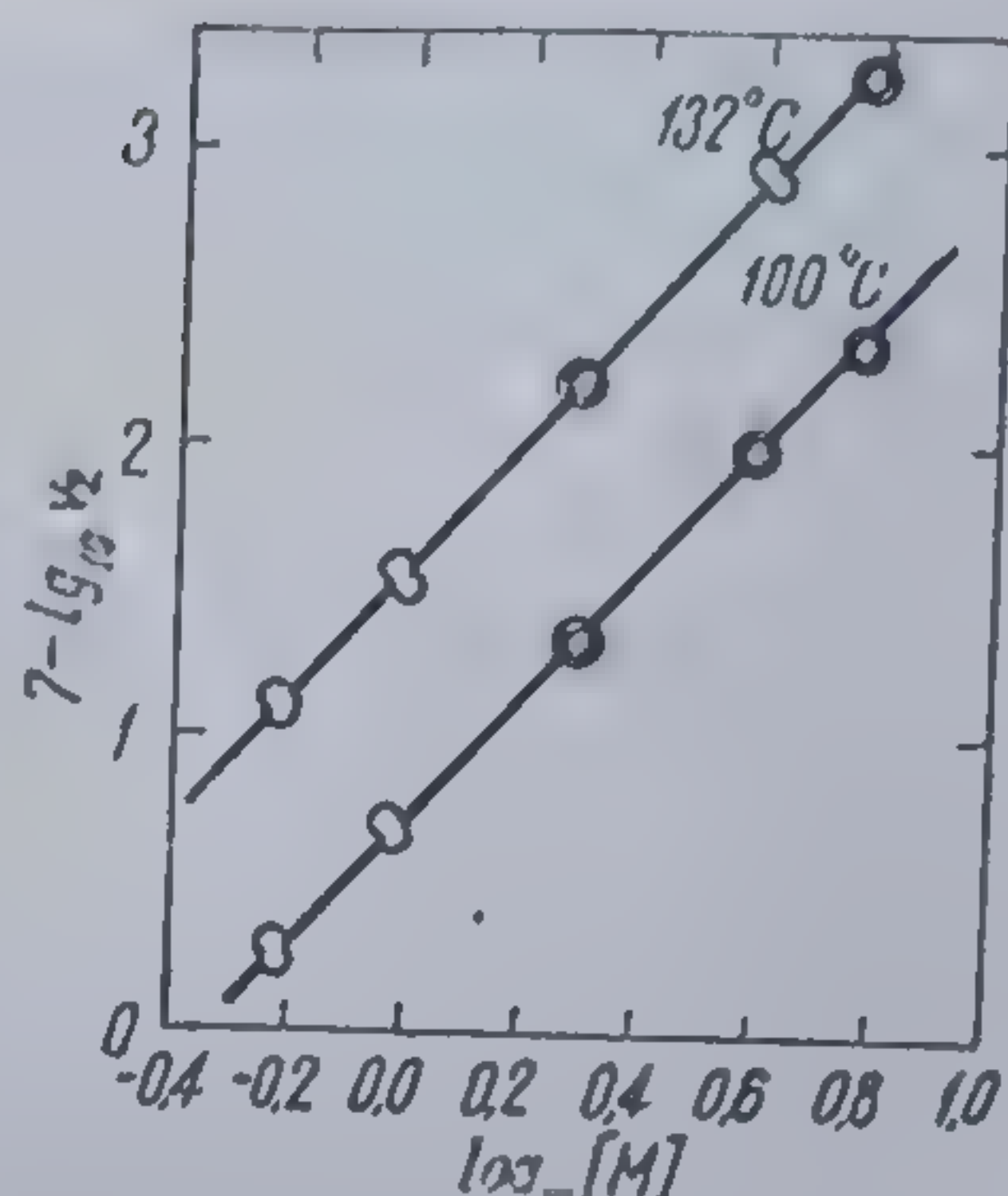


Fig. 63 Dependenta vitezei de creștere de concentrația în monomer, în cazul polimerizării în soluție a stirenului.  $v_1$  în  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $[M]$  în  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [153]



În cazul proceselor de polimerizare radicalică, caracterizate prin reacții de întrerupere de ordinul II trebuie să se aibă întotdeauna în vedere faptul că disproporționarea furnizează două molecule de polimer, iar recombinarea una singură. Definind cele două procese prin ecuațiile:

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{s_1} [R^\bullet]^2 \text{ (disproporționare)} \quad [2-358]$$

și

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{s_2} [R^\bullet]^2 \text{ (recombinare)} \quad [2-359]$$

$$\overline{GP} = \frac{k_2 [R^\bullet] [M]}{k_{s_1} [R^\bullet]^2 + 1/2 k_{s_2} [R^\bullet]^2} = \frac{k_2 [M]}{(k_{s_1} + k_{s_2}/2) [R^\bullet]} \quad [2-360]$$

Întrucît  $v_1 = v_3 = (k_{s_1} + k_{s_2}) [R^\bullet]^2$ , se poate scrie:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 [M] (k_{s_1} + k_{s_2})^{1/2}}{v_1^{1/2} (k_{s_1} + k_{s_2}/2)} \quad [2-361]$$

În cazul exclusiv al disproporționării:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 [M]}{(v_1 k_{s_1})^{1/2}} \quad [2-362]$$

și al recombinației:

$$\overline{GP} = \frac{2k_2 [M]}{(v_1 \cdot k_{s_2})^{1/2}} \quad [2-363]$$

Aceste ecuații nu sînt întotdeauna suficiente, întrucît și reacția de transfer de lanț furnizează macromolecule inactive; din această cauză trebuie

luată în considerare și această posibilitate, care va fi tratată în cadrul prezentării cineticii acestei reacții. Corelația dintre gradul de polimerizare și viteza procesului, rezultă din figura 64.

Viața medie  $\tau$ , a unui lanț cinetic, va fi în acest caz dată de:

$$\tau = \frac{[R^\bullet]}{v_1} = \{v_1 (k_{s_1} + k_{s_2})\}^{1/2} \quad [2-364]$$

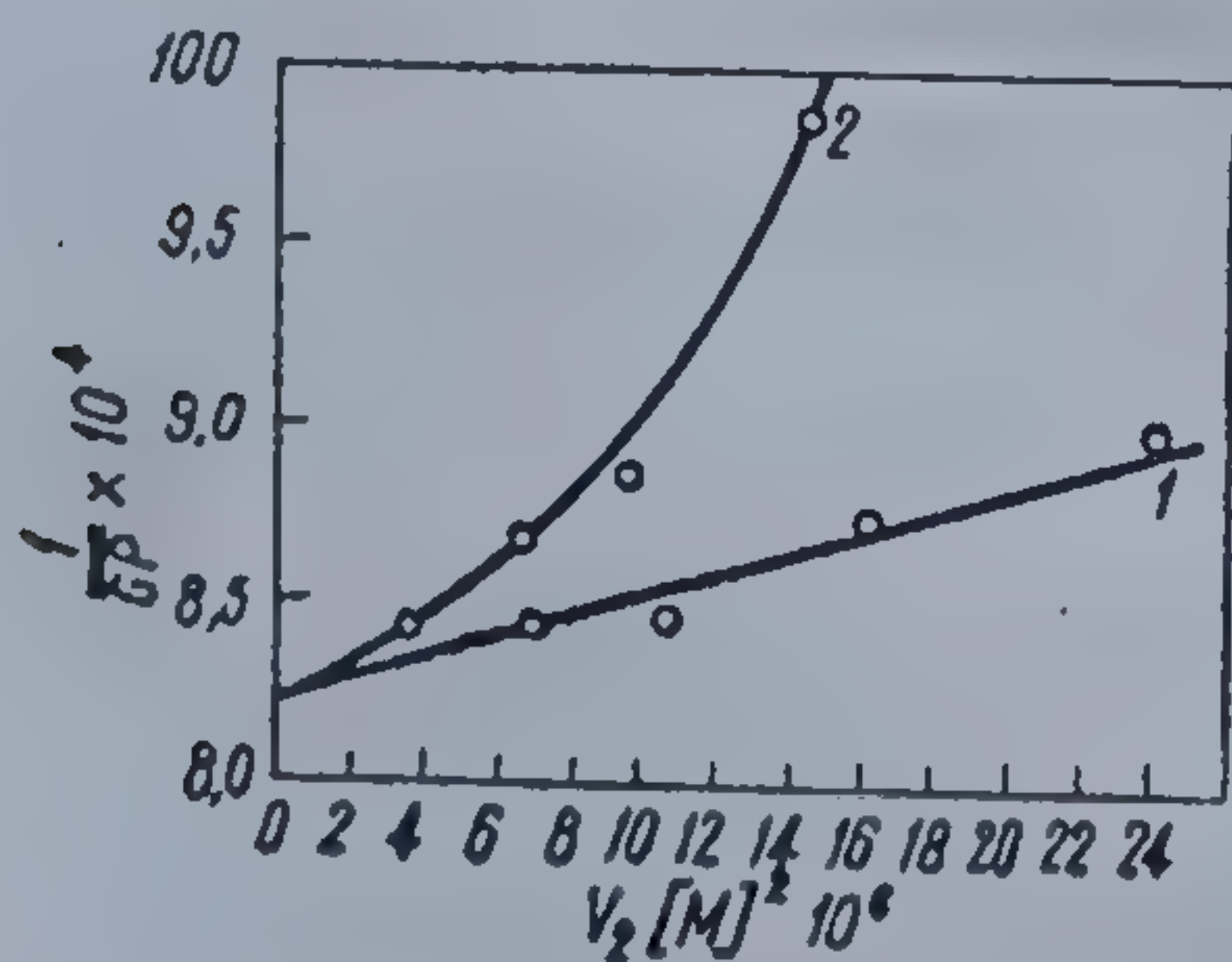


Fig. 64 Dependența gradului mediu de polimerizare de viteza de reacție, în cazul acetatului de vinil, utilizând doi inițiatori:

1 — azobisisobutironitril; 2 — peroxid de ben-zol [454]

Parametrii definiți prin ecuațiile [2-353], [2-356], [2-361] și [2-364] se pot determina în mod normal pe cale experimentală. Un alt important



parametru poate fi calculat din produsul vitezelor și gradelor de polimerizare, când se obține:

$$\left(-\frac{dM}{dt} \cdot \frac{\overline{GP}}{[M]^2}\right)^{1/2} = \frac{k_2}{(k_{s1} + k_{s2}/2)^{1/2}} \text{ sau } k_2/k_{s1}^{1/2} \quad [2-365]$$

Termenul din partea dreaptă a ecuației [2-365] reprezintă o constantă caracteristică pentru polimerizarea radicalică a unui anumit monomer, la o temperatură dată.

### 2.5.7.3. Abateri de la cinetica staționară

Pentru o tratare cinetică cât mai fidelă a procesului de polimerizare radicalică se impune o reexaminare atentă a condițiilor simplificatoare, preliminar impuse.

1) În cazul formării polimerilor caracterizați prin catene scurte, consumarea monomerului în procesul de inițiere poate reprezenta o fracțiune importantă a consumului total, ecuațiile cinetice, impunând modificări de forma:

$$-\frac{dM}{dt} = v_1 + \frac{k_2[M]v_1^{1/2}}{(k_{s2} + k_{s1})^{1/2}} \quad [2-366]$$

Relațiile exprimând  $v$  și  $\overline{GP}$  sînt afectate similar, cea exprimînd durata medie de existență rămînînd neschimbată.

2) Presupunerea că constantele de viteză sînt independente de lungimea lanțului este discutabilă în anumite cazuri. G. Gee și H. W. Melville propun înlocuirea acestei condiții, cu o nouă formulare, care arată că: deși constantele vitezelor pot depinde de lungimea lanțului, raportul  $k_2/k_3$  rămîne independent [455]. În acest caz forma ecuațiilor cinetice nu se modifică, ele putînd fi extinse și pentru sistemele în care se manifestă transferul către monomer [450].

3) Condiția de staționaritate, presupunînd constante atît  $[M]$  cît și  $[R\cdot]$  nu este aplicabilă la procesele decurgînd la durate mari în timpul cărora reactanții sînt consumați. Variația în timp a valorii  $[M]$  se poate obține prin integrarea ecuației [2-353], iar a lungimii lanțului cinetic  $v$  și gradului mediu de polimerizare  $\overline{GP}$  prin integrarea ecuațiilor corespunzătoare. Astfel în cazul gradului de polimerizare, expresia devine:

$$\overline{GP} = - \frac{\int \left(\frac{d[M]}{dt}\right) dt}{\int [v_1(k_{s1} + k_{s2}/2) / (k_{s1} + k_{s2})] dt} \quad [2-367]$$

A. V. Tobolsky [456] discută cinetica polimerizării radicalice pentru cazul consumării rapide a inițiatorului, urmînd o reacție de descompunere de ordinul I. În virtutea regulilor cinetice cunoscute, în absența reacției



de transfer de lanț și „efectului de autoaccelerare” un asemenea proces va fi caracterizat prin conversii limitate, fiind denumit de autor prin termenul de polimerizare „cap-coadă” (qv.) S-a constatat [457], o bună concordanță între teorie și datele experimentale cu excepția cazurilor în care se manifestă „efectul Trommsdorff”. K. F. O' D r i s c o l l și c o l a b. [458], au extins cinetica polimerizărilor „cap-coadă” la procesele de polimerizare inițiate în sisteme redox de tip dimetilanilină — peroxid de benzoil, în care inițierea este o reacție de ordinul II. În acest caz conversia limită este dependentă de raportul concentrațiilor componentelor inițiatorului și poate fi îmbunătățită, atingând 100% atunci când acest raport este unu.

Condițiile nestaționarității apar de asemenea când se produce o modificare bruscă a vitezei de inițiere, așa cum se întâmplă spre exemplu la începutul sau sfârșitul *activării induse fotochimic sau prin iradiere*, decurgând cu o viteză  $v_{1_2}$ . În absența radiației procesul se desfășoară cu o viteză a inițierii termice  $v_{1_1}$ , cauzată deci de efectul căldurii. Starea nestaționară se manifestă prin trecerea de la viteza de inițiere  $v_{1_1}$  la  $(v_{1_1} + v_{1_2})$  și invers. În absența vitezei  $v_{1_2}$  există o stare staționară, caracterizată prin viteza  $v_{1_1}$ , când concentrația radicalilor  $[R^\bullet]_0$  este dată de:

$$[R^\bullet]_0 = (v_{1_1}/k_3)^{1/2} \quad [2-368]$$

când viteza inițierii crește prin  $v_{1_2}$  la  $t = 0$ , în condiții nestaționare:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_{1_1} + v_{1_2} - k_3[R^\bullet]^2 \quad [2-369]$$

la reinstaurarea regimului staționar:

$$[R^\bullet]_s = \left( \frac{v_{1_1} + v_{1_2}}{k_3} \right)^{1/2} \quad [2-370]$$

Concentrația radicalilor în orice moment  $t$  se obține prin integrarea ecuației [2-369], când:

$$[R^\bullet] = \theta \left( \frac{v_{1_1}}{k_3} \right)^{1/2} \left\{ \frac{(\theta + 1) \exp(2\theta v_{1_1}^{1/2} k_3^{1/2} t) - \theta + 1}{(\theta + 1) \exp(2\theta v_{1_1}^{1/2} k_3^{1/2} t) + \theta + 1} \right\}$$

unde  $\theta = \left( \frac{v_{1_1} + v_{1_2}}{v_{1_1}} \right)^{1/2}$

Când  $v_{1_1}$  este zero, sau neglijabilă:

$$[R^\bullet] = \left( \frac{v_{1_2}}{k_3} \right)^{1/2} + \operatorname{tgh}(v_{1_2} k_3)^{1/2} t$$

Variația raportului concentrației radicalilor  $[R^\bullet]/[R^\bullet]_s$ , în momentul  $t$ , se exprimă prin:

$$\frac{[R^\bullet]}{[R^\bullet]_s} = \operatorname{tgh}(v_{1_2} k_3)^{1/2} t$$



Starea staționară este efectiv realizată când acest raport tinde către unu, deci când  $(v_1, k_3)^{1/2} t \gg 1$ .

O altă mărime interesantă este *preefectul* ( $\Delta M_{pre}$ ), definit ca *diferența dintre suma reacțiilor ce se manifestă în timpul noii stări staționare instaurate și celei următoare*, când  $t = 0$ , exprimat prin:

$$\Delta M_{pre} = k_2 [M] \int_0^{\infty} ([R^\bullet]_t - [R^\bullet]_0) dt = \frac{k_2 [M]}{k_3} \ln \frac{2\theta}{\theta + 1}$$

dacă  $v_{1_1}$  este nulă sau neglijabilă:

$$\Delta M_{pre} = \frac{k_2 [M]}{k_3} \ln 2 \quad [2-371]$$

Creșterea concentrației radicalilor în timpul preefectului se observă din figura 65.

O stare nestaționară analogă apare și ca un fost efect al îndepărtării radiației inițitoare la  $t = 0$ , când viteza inițierii se modifică de la  $(v_{1_1} + v_{1_2})$  la  $v_{1_1}$ . Valoarea postefectului:

$$\Delta M_{post} = \frac{k_2}{k_3} [M] \ln \frac{\theta + 1}{2} \quad [2-372]$$

o depășește întotdeauna pe cea a preefectului fiind definită pentru  $v_{1_1} = 0$ , căci concentrația radicalilor tinde către zero asimptotic. Scăderea concentrației în macroradicali, ca urmare a postefectului rezultă din figura 66.

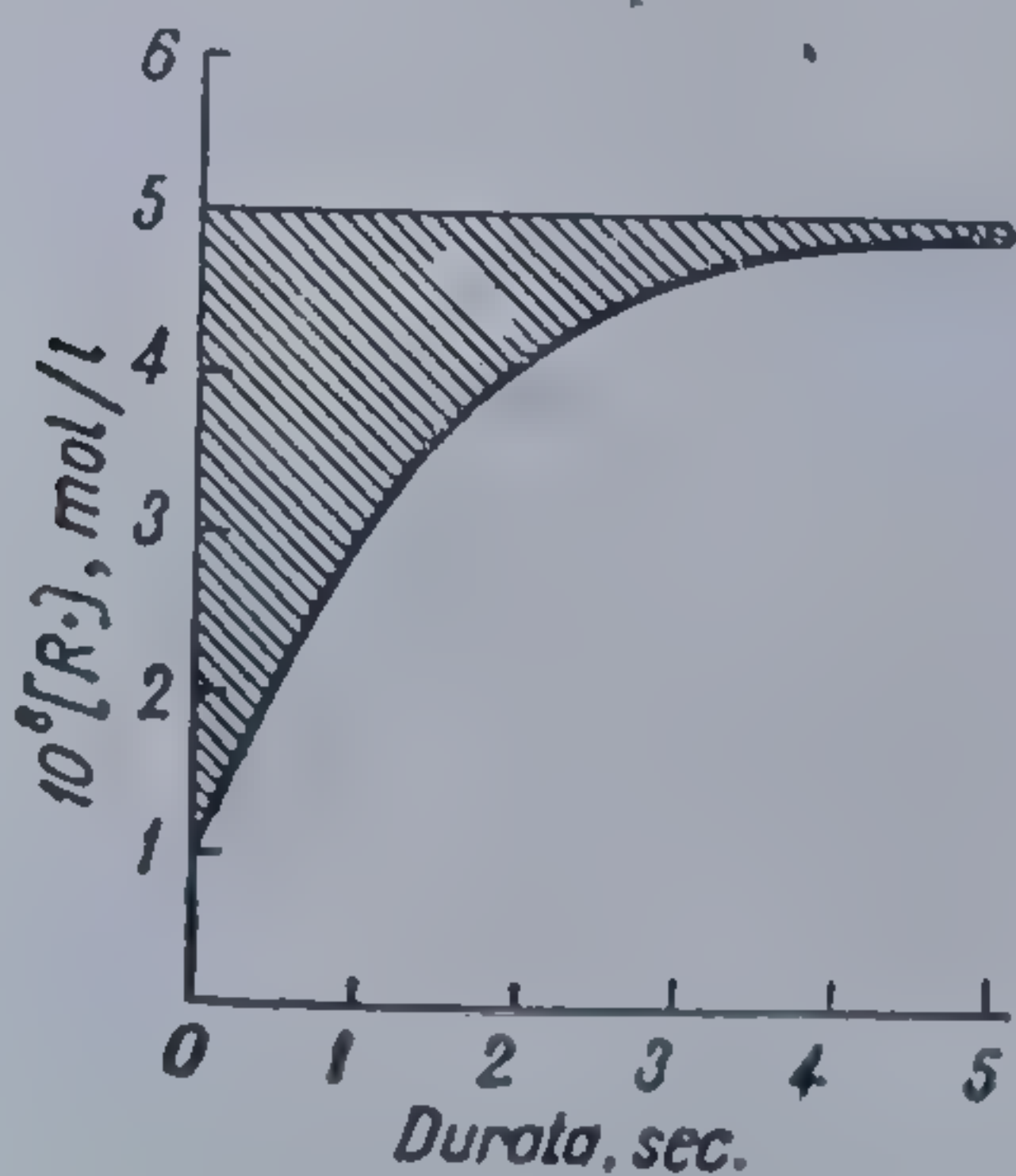


Fig. 65 Creșterea concentrației în radicali în timpul manifestării preefectului. Calculat pentru  $v_1$  în  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_3 = 10^7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\theta = 5$ . Suprafața hașurată este proporțională cu valoarea maximă a preefectului [450]

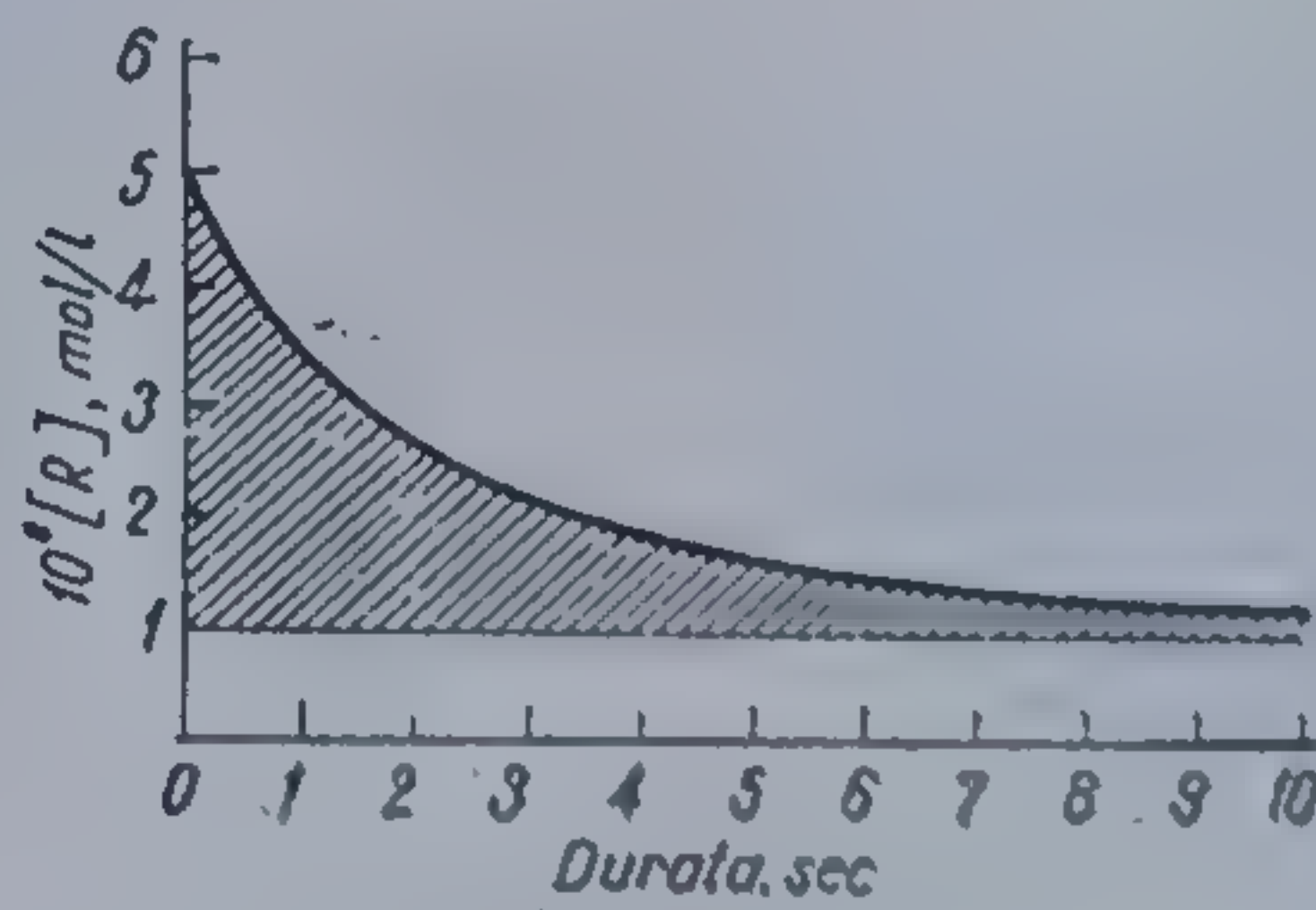


Fig. 66 Diminuarea concentrației în radicali în timpul postefectului. Constantele au aceleași valori ca în fig. 65. Suprafața hașurată este proporțională cu valoarea maximă a postefectului [450]



4) O altă simplificare făcută în tratarea cinetică inițială a fost neglijarea întreruperii prin intermediul radicalilor primari.

Procesele practice de polimerizare, realizate experimental sau industrial se conduc în mod normal în condiții izoterme. Polimerizarea fiind însă un proces exoterm, atunci când se conduce reacția fără îndepărtarea simultană a căldurii, se poate declanșa o explozie termică [436, 459], când dependența temperaturii interne de durată se exprimă prin:

$$\gamma VM(dT_i/dt) = -ks(T_i - T_e) + QVMM^* A_p \exp E_p/RT_i \quad [2-373]$$

unde:  $\gamma$  și  $M$ —respectiv, căldura specifică și concentrația monomerului;  $A_p$  și  $E_p$  — factorul de frecvență și energia de activare pentru etapa inițierii;  $V$  și  $S$  volumul și suprafața mediului de reacție;  $T_i$  — temperatura internă;  $T_e$  — temperatura exterioară;  $k$ —constanta de transfer termic;  $Q$ —căldura de polimerizare;  $M^*$  —concentrația macroradicalilor în creștere.

Condițiile critice, declanșând explozia sînt:

$$T_{i_{crit}} - T_e = RT_e^2/E_p \quad [2-374]$$

și

$$\Phi = (VQA_p/kS)MM^*(E_p/RT_e^2) \exp(E_p/RT_i) = 1/e \quad [2-375]$$

Explozia se produce când:

$$\Phi > 1/e (e = 2,718) \quad [2-376]$$

Asemenea procese explozive s-au identificat în cazul polimerizării acidului acrilic sub acțiunea radiațiilor, a polimerizărilor inițiate de AIBN, precum și prin repetarea ciclurilor îngheț-dezgheț [460, 49], cîteva date rezultînd și din tabela 89.

Tabela 89

Parametrii cinetici în reacția de creștere aparținînd polimerizării cîtorva monomeri vinilici uzuali [143]

| Monomerul           | $\lg A_p$<br>mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> | $\Delta E_p$<br>Kcal/mol |
|---------------------|---|--------------------------|
| Metacrilat de metil | 5,9   | 4,7                      |
| Stiren              | 6,7   | 7,3                      |
| Acetat de vinil     | 7,5   | 6,3                      |
| Clorură de vinil    | 6,5   | 3,7                      |

#### 2.5.7.4. Determinarea constantelor vitezei de reacție

Ecuațiile [2—353] și [2—361], referitoare la determinarea vitezei și gradului de polimerizare în stare staționară, nu permit calculul constantelor de viteză ale proceselor elementare implicate în parametrul  $k_2/k_3^{1/2}$ . Separarea



acestor constante din datele cineticii staționare nu este posibilă. Pentru aceasta s-ar impune cunoașterea prealabilă a valorii  $[R^{\bullet}]$  sau constantei  $k_3$ , iar metoda RES nu oferă rezultate suficient de exacte pentru evaluarea parametrului cinetic. O separare a constantelor poate fi totuși obținută printr-un studiu simultan al cineticii nestaționare, care implică parametrul  $k_2/k_3$ . Un asemenea studiu este însă legat de numeroase dificultăți. Stabilirea experimentală a mărimilor absolute ale *pre-* și *postefectelor* este greu de realizat în condițiile conversiilor mici. Purificarea atentă a materialelor este esențială căci starea nestaționară este puternic afectată de urmele de inhibitori, etc. Duratele implicate sînt în genere mici și pentru obținerea unei schimbări brusce a vitezei de inițiere se aplică tehnica polimerizării fotochimice. S-au experimentat de asemenea numeroase metode — ridicarea bruscă a temperaturii [461], interferometria [462], bazate pe determinarea constantei dielectrice [463].

G. M. Burnett [464] reușește estimarea valorii preefectului în cazul polimerizării stirenului, cînd viteza descompunerii termice a monomerului este neglijabilă. Lucrînd la conversii mici, prin realizarea reprezentării grafice a gradului de transformare în funcție de durată,  $\Delta M_{pre}$ , rezultă din intersecția drepte obținute cu abscisa. Cunoscînd această valoare, din ecuația [2—371] este posibilă determinarea  $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2})$ . Măsurătorile în regim staționar, permit calculul  $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2}/2)^{1/2}$ , din ecuația [2—365]. Constantele de viteză pot fi separate și calculate satisfăcător, atunci cînd se cunoaște mecanismul întreruperii, în caz contrar valorile obținute nu sînt certe.

Metoda cea mai utilizată pentru calculul constantelor vitezelor de reacție, ale proceselor elementare, este cea a *sectorului rotativ*, implicînd măsurători în *regim pseudostaționar*, [450, 465]; ea se aplică atît compușilor macromoleculari cît și radicalilor liberi în general. Metoda se bazează pe întreruperea fluxului luminos, utilizat într-un proces de fotoinițiere, cu ajutorul unui disc rotativ, secționat sub formă de sector (Fig. 67). Dacă sectorul se rotește suficient de încet, concentrația radicalilor în timpul perioadei de iluminare, crește atîngînd o concentrație constantă iar în cea întunecată, provocată de întreruperea acțiunii sursei, scade la valoarea corespunzătoare stării staționare caracteristice regimului termic (Fig. 68). Aplicînd această tehnică de iluminare intermitentă, în funcție de durata perioadelor de iluminare și întunecare, sînt posibile diferite cazuri. Să examinăm mai întîi cazurile extreme. Pentru comoditate și simplificare se admite că perioadele de ilumi-

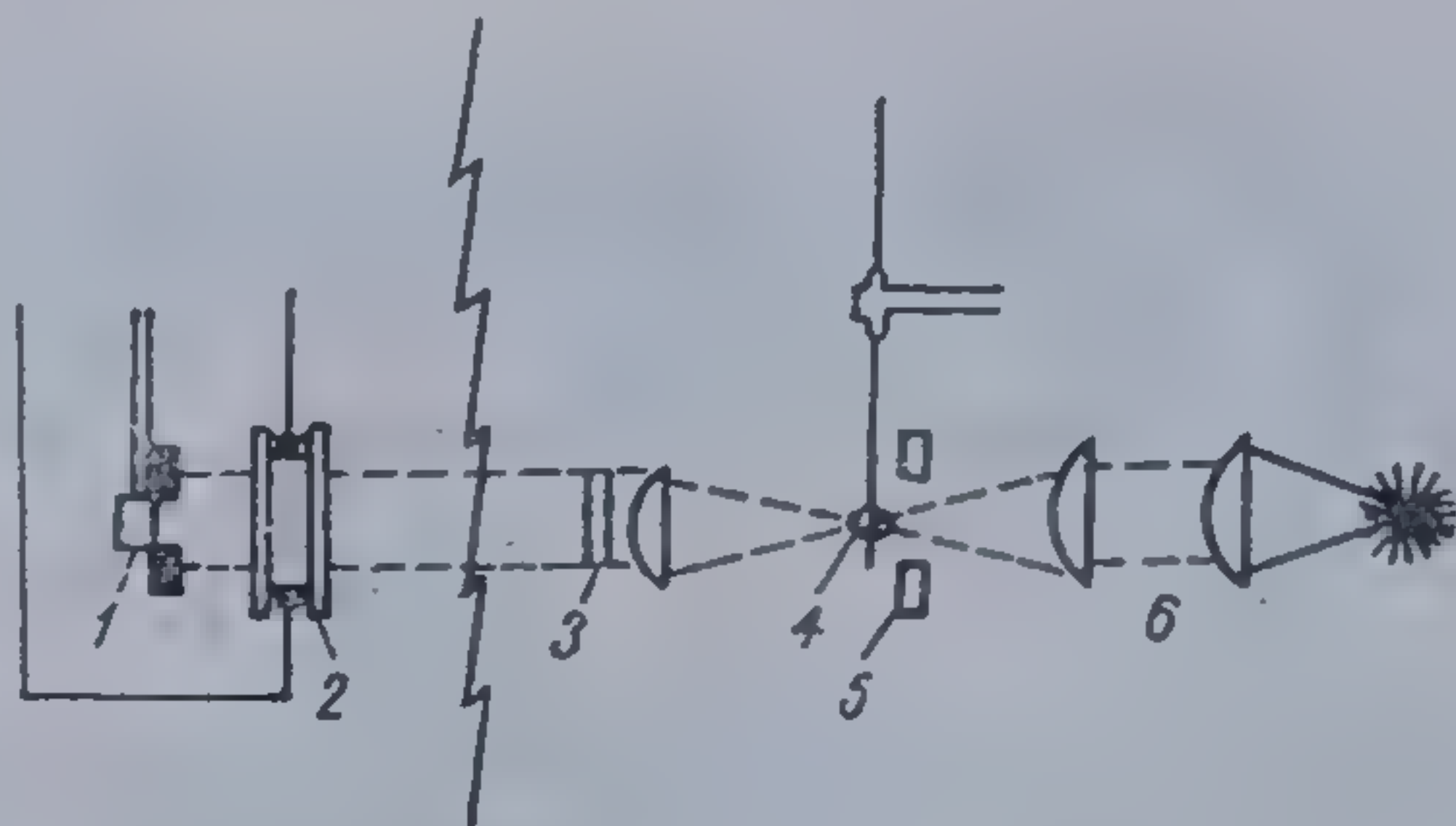


Fig. 67 Schema instalației pentru determinarea constantelor elementare prin metoda sectorului rotativ:

1 — dilatometru; 2 — fereastră de observație în termostaț; 3 — filtru pentru lumină; 4 — punctul de focalizare al fascicului luminos; 5 — diafragmă irizată; 6 — sistem de condensatoare [466]



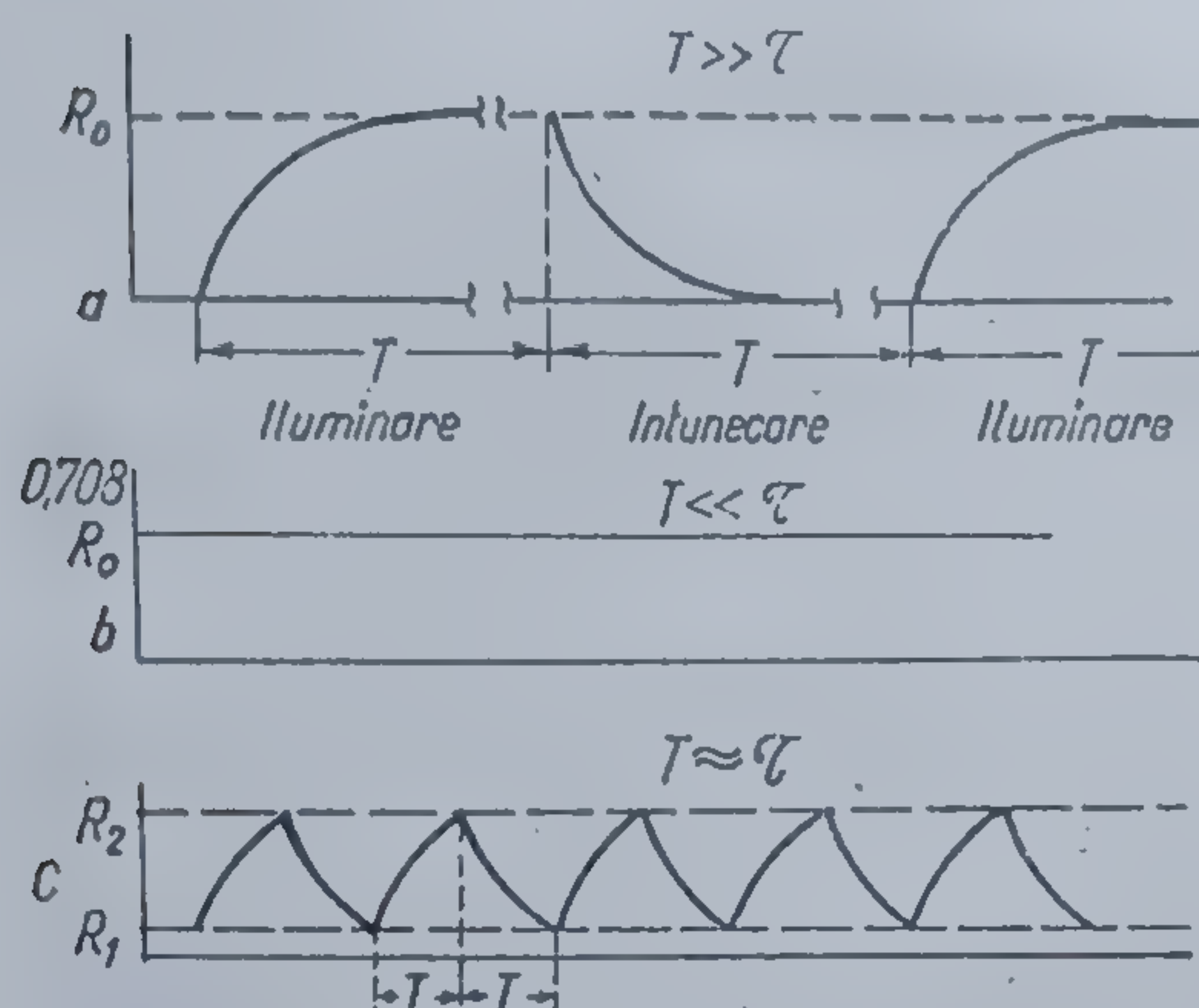


Fig. 68 Dependenta concentrației radicalilor liberi de durată în cazul iluminării intermitente [466]

nare și întunecare sînt egale. În cazul rotirii extrem de lente a discului, deci cînd perioadele de iluminare și întunecare depășesc mult durata de existență a radicalilor ( $\tau$ ), practic concentrația acestora în timpul iluminării va fi întotdeauna egală cu  $[R\cdot]_s$ , iar cea întunecoasă zero (fig. 68 a). Deci pentru un ciclu complet:

$$[R\cdot]_s = \frac{[R\cdot]_s}{2} \quad [2-377]$$

și respectiv

$$v_{c1} = \frac{v_d}{2} \quad [2-378]$$

unde:  $v_c$  = viteza de polimerizare prin iluminare continuă;  $v_d$  — prin iluminare discontinuă.

Dacă perioadele de întunecare se succed cu o asemenea viteză încît durata lor este cu mult mai mică decît cea de existență a radicalilor concentrația acestora practic nu se modifică în timpul ciclului iluminare-întunecare (fig. 68 b). În acest caz reacția poate fi privită ca un proces continuu, caracterizat printr-o viteză de inițiere determinată. În unitatea de timp, pătrunde în mediul de reacție un număr de cuante de două ori mai mic ca la iluminarea continuă. Întrucît viteza de polimerizare este proporțională cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii, se poate scrie:

$$v_{c2} = \frac{1}{\sqrt{2}} v_{c1} \quad [2-379]$$

Dacă durata ciclului iluminare-întunecare se apropie de cea a existenței macroradicalilor, concentrația acestora se va modifica puțin în limitele  $[R\cdot]_1 - [R\cdot]_2$  (fig. 68 c). Această viteză  $v_3$  este mai mică decît  $1/\sqrt{2} \cdot v$  și mai mare ca  $1/2 v$ , deci:

$$0,500 v < v_3 < 0,708 v$$

unde  $v = v_0$ . Astfel raportul  $v_c/v$  este o funcție de  $\tau$  și de durata perioadelor de iluminare și întunecare. Compararea dependenței teoretice  $v_c/v$  de  $T/\tau$  ( $T$  - durata perioadelor de iluminare și întunecare) cu curba experimentală, permit calculul vieții medii a macroradicalilor.

Valoarea  $\tau$  poate fi calculată din date experimentale. Se admite ca și în cazul precedent egalitatea perioadelor de iluminare și întunecare. Dacă inițierea termică este exclusă, iar întreruperea se produce prin interacțiunea



radicalilor, în perioada de iluminare concentrația acestora se modifică de la  $[R\cdot]_1$  la  $[R\cdot]_2$ , conform ecuației:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_1 - k_3[R\cdot]^2 \quad [2-380]$$

Separînd variabilele și integrînd:

$$\int_{[R\cdot]_1}^{[R\cdot]_2} \frac{d[R\cdot]}{v_1 - k_3[R\cdot]^2} = \int_0^{t=T} dt \quad [2-381]$$

Întrucît

$$v_1 = \frac{[R\cdot]_s}{\tau}, \quad k_3 = \frac{1}{\tau[R\cdot]_s}, \text{ deci}$$

$$\int_{[R\cdot]_1}^{[R\cdot]_2} \frac{d[R\cdot]}{v_1 - k_3[R\cdot]^2} = \int_{[R\cdot]_1}^{[R\cdot]_2} \frac{\tau[R\cdot]_s d[R\cdot]}{[R\cdot]_s^2 - [R\cdot]^2} = \tau \left( \operatorname{Arctgh} \frac{[R\cdot]_2}{[R\cdot]_s} - \operatorname{Arctg} \frac{[R\cdot]_1}{[R\cdot]_s} \right) \quad [2-382]$$

Astfel

$$\operatorname{Arctg} \frac{[R\cdot]_2}{[R\cdot]_s} = \operatorname{Arctg} \frac{[R\cdot]_1}{[R\cdot]_s} = \frac{T}{\tau}$$

la întreruperea iluminării, radicalii dispar după legea:

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_3[R\cdot]^2$$

Integrarea acestei expresii în intervalul de concentrații  $[R\cdot]_2 - [R\cdot]_1$ , conduce la:

$$\frac{1}{[R\cdot]_1} - \frac{1}{[R\cdot]_2} = k_3 T$$

sau

$$\frac{[R\cdot]_s}{[R\cdot]_1} - \frac{[R\cdot]_s}{[R\cdot]_2} = \frac{T}{\tau} \quad [2-383]$$

Rezolvînd simultan ecuațiile [2-382] și [2-383] se pot obține expresiile pentru rapoarturile  $[R\cdot]_1/[R\cdot]_s$  și  $[R\cdot]_2/[R\cdot]_s$ . Exprîmînd concentrația medie a radicalilor:

$$[R\cdot] = \frac{1}{2} ([\bar{R}\cdot]_l + [\bar{R}\cdot]_i) \quad \begin{array}{l} l - \text{iluminare} \\ i - \text{întunecare} \end{array}$$

se poate obține dependența finală  $\frac{[\bar{R}\cdot]}{[R\cdot]_s}$  de  $T/\tau$ .

În cazul general, cînd duratele perioadelor de iluminare și întunecare nu sînt egale, în expresia finală intră o valoare  $r$ , arătînd în ce măsură durata



perioadei întunecată diferă de cea a perioadei luminoase. Curbele teoretice, reprezentând funcțiile  $\frac{[\bar{R}^*]}{[R^*]_s}$  de  $t/\tau$  ( $t$  — durata perioadei luminoase), se calculează din ecuațiile:

$$\frac{[\bar{R}^*]}{[R^*]_s} = (r + 1)^{-1} \left\{ 1 + m^{-1} \ln \left[ 1 + \frac{m}{1 + [R^*]_s} \right] \right\} \quad [2-384]$$

$$\frac{[R^*]_2}{[R^*]_s} = \frac{r \cdot m \cdot \operatorname{tgh} m + \{(rm)^2 \operatorname{tgh}^2 m + (rm + \operatorname{tgh} m) \operatorname{tgh} m\}^{1/2}}{2(mr + \operatorname{tgh} m)} \quad [2-385]$$

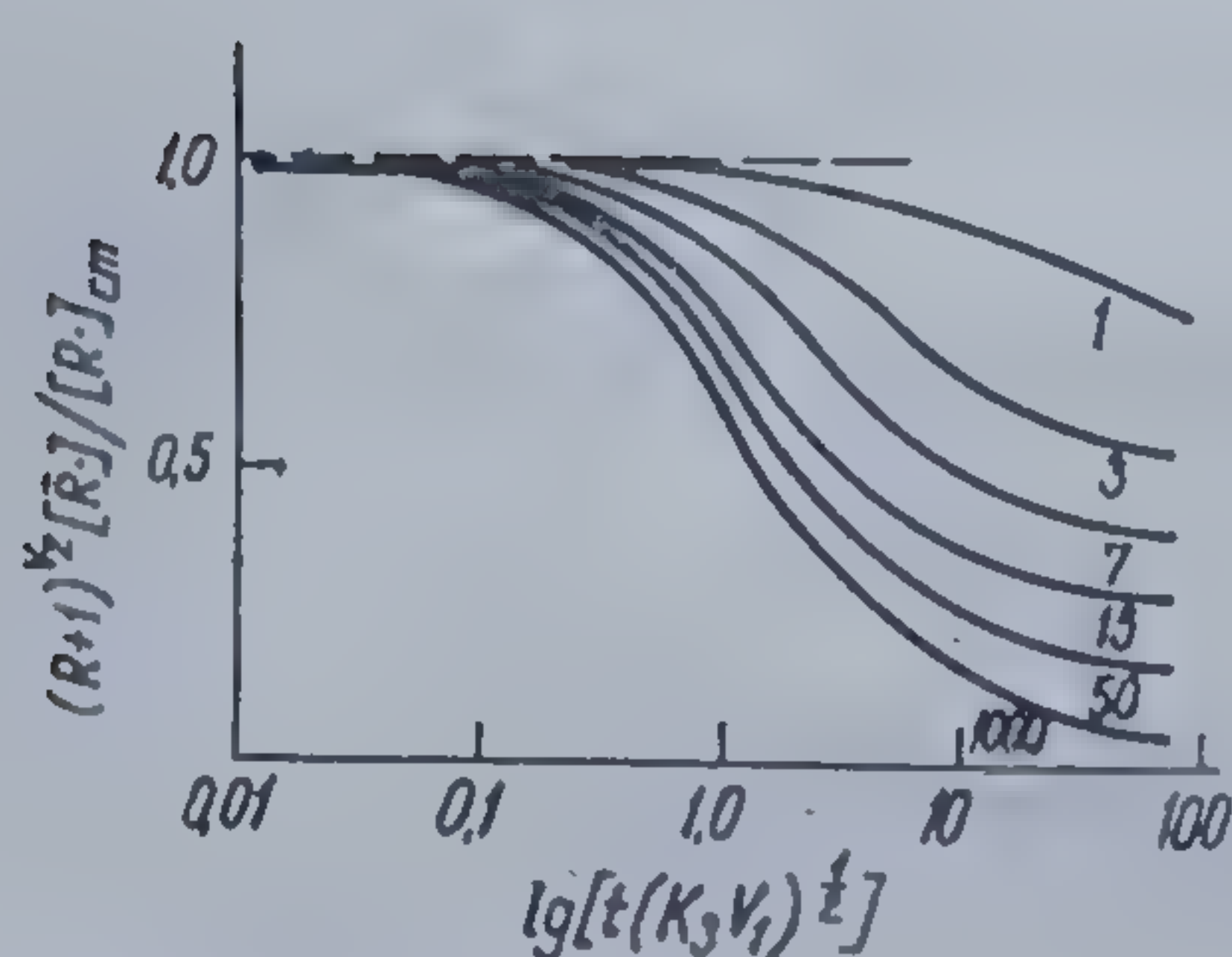


Fig. 69 Curbele teoretice reprezentând dependența  $(r+1)^{1/2} [\bar{R}^*]/[R^*]_s$  de  $\log \tau t [(\log/t(k_3 v_1)^{1/2})]$  pentru diferite valori ale lui  $r$  [450]

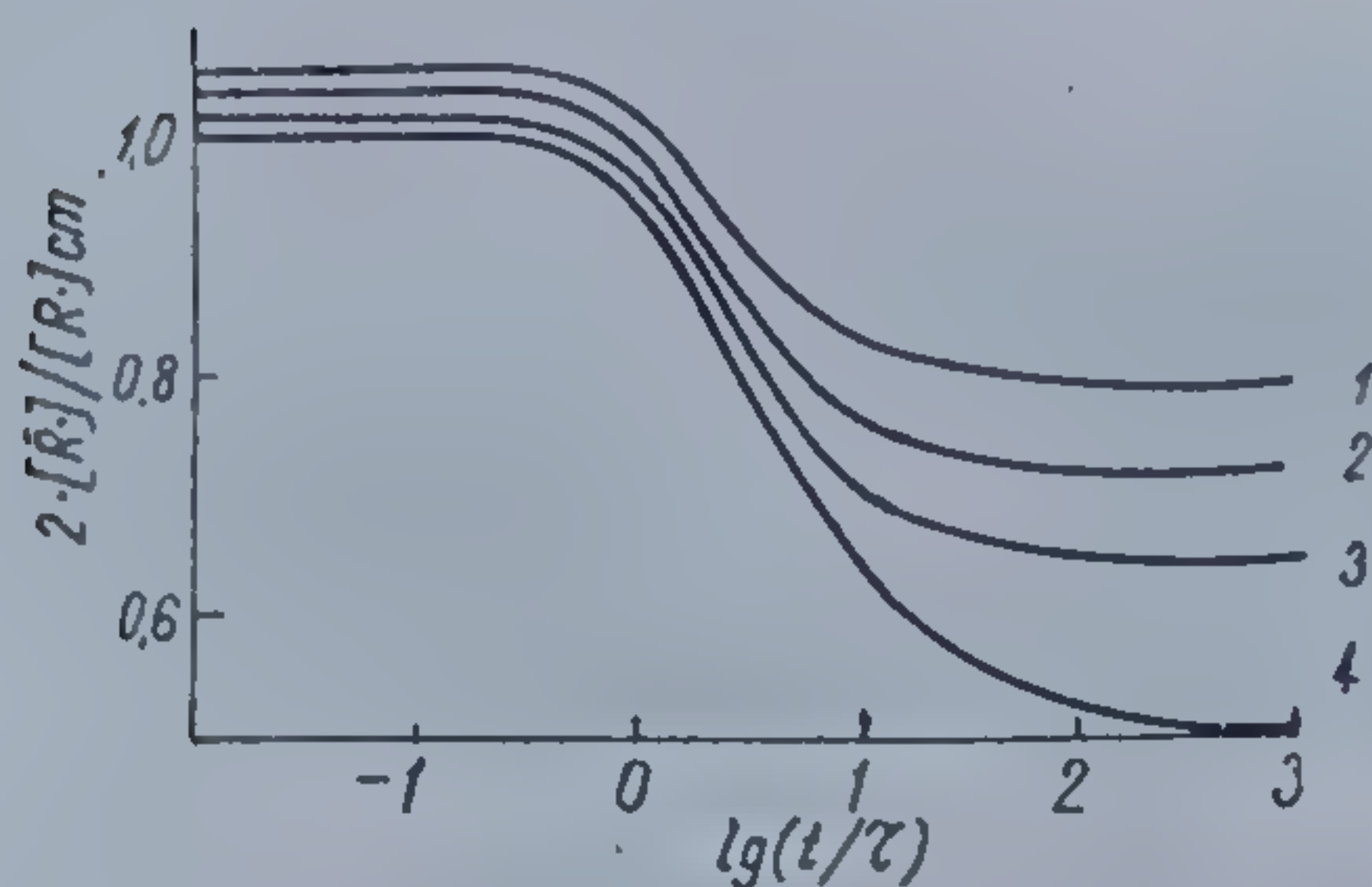


Fig. 70 Dependența raportului vitezelor de polymerizare ( $z$ ) în cazul iluminării continue și discontinue în funcție de  $\log(t/\tau)$  la diferite raporturi ale vitezelor de reacție în perioada de iluminare și întunecare la  $r = 3$ : 1)  $z = 0,2$ ; 2)  $z = 0,15$ ; 3)  $z = 0,10$ ; 4)  $z = 0$ . [450].

unde  $m = t/\tau = t(k_3 v_1)^{1/2}$ ;  $[R^*]_2$  — concentrația în radicali la finele perioadei luminoase.

În figura 69 sînt reprezentate curbele teoretice ale dependenței concentrației relative a radicalilor multiplicată cu factorul  $(r+1)^{1/2}$ , de  $\log(t/\tau)$ . Întrucît viteza reacției de polymerizare este proporțională cu concentrația radicalilor, raportul  $\frac{[\bar{R}^*]}{[R^*]_s}$  poate fi înlocuit cu raportul vitezelor iluminării continue și discontinue.

Dacă alături de inițierea fotochimică în sistem este posibilă și inițierea termică, ecuațiile teoretice stabilite devin cu totul aproximative. M. S. Matheson [467] stabilește o serie de expresii caracteristice pentru cazurile cînd polymerizarea termică nu poate fi exclusă. În figura 70 se prezintă funcțiile  $2[\bar{R}^*]/[R^*]_s$ , —  $\lg(t/\tau)$  ( $r = 3$ ), calculate după ecuațiile stabilite de acest autor, pentru diferite raporturi ale vitezei termice de inițiere față de cea din iluminarea continuă.

Unele date referitoare la parametrii cinetici principali, determinați în regim staționar și la constantele absolute caracteristice propagării și întreprerii, rezultă din tabelele 90, 91.

Cele mai mari abateri de la schema cinetică simplă se manifestă la viteze



Tabela 90

Valorile absolute ale parametrilor cinetici în cazul polimerizării fotoinițiate a acetatului de vinil [143]

| Parametrul  | Intensitatea iluminării |                      | Unități  |
|-------------|-------------------------|----------------------|--|
|             | Intensitate redusă      | Intensitate mare     |  |
| $v_1$       | $1,11 \cdot 10^{-9}$    | $7,29 \cdot 10^{-9}$ | $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $v_{2,s}$   | $0,450 \cdot 10^{-4}$   | $1,19 \cdot 10^{-4}$ | $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\tau_s$    | 4,00                    | 1,50                 | s  |
| $k_2$       | $0,94 \cdot 10^{-3}$    | $1,01 \cdot 10^3$    | $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_3$       | $2,83 \cdot 10^7$       | $3,06 \cdot 10^7$    | $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $[M \cdot]$ | $0,44 \cdot 10^{-8}$    | $0,54 \cdot 10^{-8}$ | $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$                     |

Tabela 91

Valorile absolute ale constantelor vitezelor de propagare și întrerupere la polimerizarea citorva monomeri uzuali [143]

| Monomerul           | Constantele de viteză, $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |       |                     |      |
|---------------------|---|-------|---------------------|------|
|                     | $k_1$   |       | $k_2 \cdot 10^{-1}$ |      |
|                     | 30°C  | 60°C  | 30°C                | 60°C |
| Acrilat de metil    | 720   | 2090  | 0,22                | 0,47 |
| Metacrilat de metil | 350   | 705   | 1,5                 | 1,8  |
| Nitril acrilic      | —   | 1960  | —                   | 60   |
| Nitril metacrilic   | 29  | 184   | 1,1                 | 2,3  |
| Stiren              | 49  | 145   | 0,24                | 0,3  |
| Acetat de vinil     | 990   | 2300  | 2,0                 | 2,9  |
| Clorură de vinil    | 6800  | 12300 | 1200                | 2300 |
| 1,3-Butadienă       | 25  | 100   | —                   | —    |

mici ale sectorului rotativ. Trecerea de la iluminare la întuneric nu este instantanee, iar W. G. Burns și F. S. Dainton [468] au considerat că un model de sector trapezoidal ar descrie mai fidel trecerea luminii. S-a conchis că eroarea în cazurile obișnuite este neglijabilă, abateri mai importante fiind înregistrate tot în cazul vitezelor mici ale sectorului.

C. H. Bamford și colab. [469] au dezvoltat o metodă pentru determinarea constantelor absolute ale vitezelor de reacție, bazată pe modificarea vîscozității mediului în timpul procesului de polimerizare. Se știe că, vîscozitatea unei soluții de polimer depinde atît de concentrație cît și de masa moleculară a polimerului. În regim staționar, la conversii mici, gradul de polimerizare al compusului macromolecular format, este aparent independent de durata procesului, iar creșterea vîscozității se datorește creșterii conversiei.

Viteza creșterii vîscozității cu durata, în polimerizarea termică și fotoinițiată, poate fi corelată cu constantele de viteză, dar nu permite separarea



completă și determinarea valorilor individuale. Se poate obține însă o relație între constantele de viteză, studiind vîscozitatea mediului în timpul *postefectului fotochimic*, cînd gradul de polimerizare variază instantaneu cu durata, ca și concentrația în macroradicali liberi.

Vîscozitatea mediului în timpul postefectului fotochimic se definește ca diferența dintre valoarea momentană a vîscozității specifice ideale și cea calculată, presupunînd că viteza inițierii se reduce la valoarea celei termice, cînd se produce întreruperea instantanee a luminii. Practic vîscozitatea totală a postefectului se măsoară și se corelează cu cea obținută în cazul preefectului, iar din relațiile rezultate se calculează constantele individuale de viteză, incluzîndu-le însă pe cele ale reacției de inițiere și transfer.

Mărimile experimentale cerute de această metodă sînt vitezele modificării vîscozității în inițierea termică și fotochimică, masa moleculară a polimerului și vîscozitatea caracteristică sistemului în timpul postefectului. Măsurătorile vîscozimetrice trebuie conduse în vacuum și la conversii foarte mici.

Calculele se bazează pe presupunerea că atît inițierea termică, cît și cea fotochimică, se produce prin biradicali, iar întreruperea are loc prin disproporționare. Utilizînd o schemă cinetică originală, autorii au putut aplica metoda la un număr mare de monomeri [469—471]. Deși schema cinetică nu este general-valabilă, ecuațiile de bază pot fi aplicate și altor scheme în care inițierea decurge prin monoradicali, valorile finale ale constantelor individuale, fiind puțin afectate [471].

Ideea lui C. H. B a m f o r d și M. J. D e w a r, poate fi reprezentată și în alt mod. În domeniul concentrațiilor foarte mici, variația masei moleculare a polimerului ( $\Delta M$ ) poate fi dedusă prin [70]:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} - [\eta] = \frac{d\Delta M}{dt} \quad [2-386]$$

ce rezultă din determinarea valorii  $[\eta]$ . Dacă concentrația polimerului nu este suficient de mică, în ecuația [2—386] se introduce o corecție  $\eta'_{sp}$ , corespunzătoare concentrației mici, exprimată prin [472]:

$$\eta'_{sp} = \frac{\eta_{sp}}{1 + 0,28\eta_{sp}} \quad [2-387]$$

Vîscozitatea intrinsecă poate fi exprimată în funcție de lungimea lanțului, conform ecuației lui H o u w i n k:

$$[\eta] = k\overline{GP}^\alpha \quad [2-388]$$

În regim staționar:

$$\frac{d\Delta M}{dt} = v_1^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \quad [2-389]$$



Calcululele ulterioare se bazează pe corelarea expresiilor [2—387], [2—388], [2—389] cu cea redând gradul de polimerizare funcție de constantele individuale ale vitezelor de reacție ce se poate deduce pornind de la definiția sa:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1} \quad [2-390]$$

în care:  $\overline{M}$  — masa moleculară a polimerului,  $m_1$  — cea a monomerului. Masa moleculară medie numerică depinde de lungimea medie a catenelor:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1}$$

Dacă se cunoaște, că într-o cantitate  $a$  de polimer, se află  $N$  moli:

$$\overline{GP} = \frac{a}{m_1 N}$$

Considerînd că lungimea medie a catenelor este dată de numărul moleculelor de monomer polimerizate, divizat prin cel al catenelor formate în același interval de timp, că transferul de lanț nu se produce, iar viteza formării macromoleculelor se poate asimila cu cea de interacțiune a macroradicalilor în creștere, se poate scrie pentru gradul de polimerizare:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]n}{k_{31}n^2} \quad [2-391]$$

în care:  $k_{31}$  — constanta întreruperii prin disproporționare;  $n$  — numărul lanțurilor întrerupte în unitatea de volum, iar  $k_{31} \cdot n^2$  — numărul lanțurilor întrerupte prin disproporționare în unitatea de timp și de volum.

Prin unirea macroradicalilor, întreruperea a două centre active, conduce la formarea unei singure macromolecule, deci:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]n}{\frac{1}{2} k_{31} n^2} \quad [2-392]$$

Dacă macroradicalii se recombina în aceeași măsură în care se disproporționează, rezultă că:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 n [M]}{(k_{31} + 1/2 k_{31}) n^2} = \frac{k_2 n [M]}{1/2 (1 + \lambda) k_{31} n^2} \quad [2-393]$$

în care  $\lambda$  — fracțiunea macroradicalilor participanți la disproporționare, deci:

$$k_{31} = \lambda k_3 \text{ și } k_{31} = (1 - \lambda) k_3 \quad [2-394]$$



Atunci cînd polimerizarea decurge cu monomer pur, la grade mici de transformare, gradul de polimerizare va fi influențat doar de transferul către monomer și în acest caz:

$$\overline{GP} = \frac{k_p n [M]}{\frac{1}{2} (1 + \lambda) k_t n^2 + k_M n [M]} \quad [2-395]$$

unde  $k_M$  — constanta de transfer către monomer. Corelînd această expresie cu [2-387], [2-388] și [2-389] urmează că:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} = k \left[ \frac{k_p [M] n_s}{k_t n_s^2 + k_M [M] n_s} \right]^\alpha \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2} [M] \quad [2-396]$$

(unde indicele  $s$  indică regimul staționar) în care  $v_1$  — suma vitezelor inițierii termice și fotochimice;  $n_s$  — concentrația macroradicalilor în regim staționar.

Deoarece

$$k_3 n_s^2 = v_1, \quad \frac{d\eta_{sp}}{dt} = k \left[ \frac{(k_2 v_1)^{1/2}}{k_2 [M]} + \frac{k_M}{k_2} \right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2} [M] \quad [2-397]$$

Integrînd ecuația [2-397], se obține:

$$\Delta\eta_{sp} = k \left[ \frac{(k_2 v_1)^{1/2}}{k_2 [M]} + \frac{k_M}{k_2} \right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2} [M] t \quad [2-398]$$

Din ecuațiile [2-388]—[2-397] și [2-398], se pot determina valorile  $k_2/k_3^{1/2}$ ,  $k_M/k_2$  și  $v_1^{1/2}$ .

Studiul influenței unei game largi de valori pentru intensitatea luminii, permite determinarea vitezei termice de inițiere.

Pentru găsirea constantelor absolute este necesară aplicarea ecuației [2-386], valabilă pentru regim staționar. În acest scop pare comodă folosirea încetînirii polimerizării după îndepărtarea luminii, măsurînd valcarea  $(\Delta\eta_{sp})_{n_s}$  care contribuie la creșterea vîscozității specifice, după întreruperea iluminării:

$$(\Delta\eta_{sp})_{n_s} = \int_n^{n'} [\eta] d\Delta M \quad [2-399]$$

unde  $n_s$  — concentrația staționară în macroradicali, corespunzătoare inițierii pur termice. În domeniul nestaționar  $[\eta]$  își modifică valoarea, la:

$$[\eta] = k \left[ \frac{k_p [M] n}{k_t n^2 + k_M [M] n} \right]^\alpha \quad [2-400]$$



Variabilele  $n$ ,  $\Delta M$  și  $t$  sînt legate prin :

$$\frac{d\Delta M}{dt} = k_2 [M] n \quad [2-401]$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_3 n^2 + v_1' \quad [2-402]$$

unde  $v_1'$  — viteza inițierii termice.

Ecuația [2-399] în genere poate fi integrată dacă  $\alpha$  se reprezintă ca  $p/q$  unde  $p$  și  $q$  sînt cifre întregi cu valoare mică. Astfel  $\alpha$  poate fi considerat  $2/3$  sau  $3/4$ . Dar chiar în aceste condiții ecuația [2-399], ia o formă extrem de complicată.

O altă metodă, propusă ulterior de către W. V. Smith și R. H. Ewart [473], implică o reacție de polimerizare în emulsie. Conform ipotezei lui Smith-Ewart radicalii inițiatori formați în faza apoasă difuzează în faza de monomer emulsionat, inițiind polimerizarea. Se presupune că întreruperea într-o particulă de polimer dată, este rapidă în comparație cu viteza lor de pătrundere în aceasta. Deci, în orice moment macroradicalii în creștere sînt prezenți în jumătate din numărul particulelor de polimer. Concentrația momentană în macroradicali se deduce din numărul particulelor de polimer existente în momentul dat, evaluat prin microscopie electronică sau din concentrația latexului și din mărimea lor. Constanta  $k_2$  poate fi prin urmare obținută, căci viteza polimerizării se reduce de fapt la  $k_2[M][R\cdot]$ ,  $[M]$  fiind o mărime cunoscută. Valoarea constantei  $k_3$  se calculează din viteza și gradul de polimerizare, determinate în regim staționar, în condițiile polimerizării în masă.

Constantele de viteză au fost calculate pentru numeroși monomeri găsindu-se în genere, pentru  $k_2$ , valori cuprinse între  $1-2000 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , iar pentru  $k_3$  între  $10^6-10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cîteva exemple sînt date în tabelele 92-97.

Tabela 92

Valoarea  $k_2/k_3$  în cazul stirenului, determinată prin diferite metode

| Temperatura<br>°C | $k_2/k_3 \cdot 10^6$ | Metoda de determinare                            | Literatura |
|-------------------|----------------------|--|------------|
| 0                 | 3,8                  | Viscozimetrică                                   | [469]      |
| 25                | 6,7                  | A sectorului rotativ                             | [476]      |
| 10                | 0,54                 |  |            |
| 30                | 1,09                 |  |            |
| 50                | 1,895                | Idem   | [477]      |
| 30                | 4,9                  |  |            |
| 15                | 2                    | Cinetică inițială nestaționară (interferometrie) | [462]      |
| 15                | 0,7                  | Idem (permeabilitate dielectrică)                | [463]      |
| 20                | 0,55                 | A sectorului rotativ                             | [478]      |
| 15                | 1,33                 | Cinetică inițială nestaționară                   | [479]      |
| 30                | 1,09                 | A sectorului rotativ                             | [480]      |
| 15                | 1,0                  | Idem   | [481]      |
| 20                | 0,6                  | Iradlere de scurtă durată                        | [70]       |



Tabela 93

Valoarea  $k_2/k_3$  în cazul metacrilatului de metil, determinată de diferiți autori, prin diferite metode [70]

| Temperatura<br>°C | $k_2/k_3 \cdot 10^0$ | Metoda de determinare                                       | Literatura |
|-------------------|----------------------|---|------------|
| 0                 | 16,0                 | Viscozimetrică  | [482]      |
| 5                 | 7,8                  | A sectorului rotativ  | [483]      |
| 15                | 15                   | Cinetică inițială nestaționară (interferometrie)            | [462]      |
| 15                | 11                   | Cinetică inițială nestaționară (permeabilitate dielectrică) | [463]      |
| 25                | 27                   | A sectorului rotativ  | [484]      |
| 30                | 10,9                 | Idem  | [483]      |
| 50                | 16,06                |   |            |
| 60                | 20,6                 |   |            |
| 23,5              | 4,7                  | Idem  | [485]      |
| 36                | 6,0                  |   |            |
| 50,5              | 8,4                  |   |            |
| 22                | 15,2                 | Cinetică inițială nestaționară (dilatometrie)               | [333]      |
| 30                | 10,9                 | A sectorului rotativ  | [333]      |
| 15                | 6,75                 | Cinetică inițială nestaționară (interferometrie)            | [462]      |
| 25                | 11,0                 | A sectorului rotativ  | [486]      |
| 30                | 14,                  | Idem  | [390]      |
| 50                | 19                   |   |            |
| 30                | 13,6                 | Cinetică inițială nestaționară (termocuplu)                 | [461]      |
| 30                | 7,4                  | Idem (termistor)  | [479]      |
| 35                | 8,1                  |   |            |
| 40                | 8,9                  |   |            |
| 32                | 19                   | Idem (termocuplu)   | [487]      |

Tabela 94

Valoarea  $k_2/k_3^{1/2}$  pentru esterii acidului metacrilic, determinată prin diferite metode, de diferiți autori

| Monomerul (esterul) | Temperatura<br>°C | $k_2/k_3^{1/2}$ | Metoda de determinare     | Literatura |
|---------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|------------|
| etilic              | 60                | 0,104           | Peroxid de benzoil marcat | [489]      |
| propilic            | 30                | 0,07            | Viteză de inițiere        | [490]      |
| n-butilic           | 30                | 0,116           | Idem                      | [490]      |
|                     | 60                | 0,20            | Idem                      | [491]      |
|                     | 60                | 0,14—0,20       | Măsurarea $\overline{GP}$ | [492]      |
| i-butilic           | 60                | 0,13—0,18       |                           | [493]      |
|                     | 50                | 0,12—0,15       | Idem                      |            |
|                     | 70                | 0,16—0,21       |                           |            |
| Cetilic             | 30                | 0,065           | Idem                      | [494]      |
|                     | 70                | 0,06            |                           |            |
| Ciclohexilic        | 60                | 0,22            | Peroxid de benzoil marcat | [489]      |
| Penilic             | 60                | 0,21            | Idem                      | [489]      |
| Benzilic            | 60                | 0,4             | Idem                      | [489]      |



Tabela 95

Valoarea  $k_2/k_1$  determinată prin diferite metode de diferiți autori, în cazul acetatului de vinil [70]

| Temperatura<br>°C | $k_2/k_1 \cdot 10^6$ | Metoda de determinare                            | Literatura |
|-------------------|----------------------|--|------------|
| 16                | 1,8                  | A sectorului rotativ                             | [488]      |
| 0                 | 12,7                 | Viscozimetrică                                   | [489]      |
| 25                | 17,2                 | A sectorului rotativ                             | [490]      |
| 50                | 22,6                 |  |            |
| 25                | 17                   | Idem   | [491]      |
| 15                | 20                   | Cinetică inițială nestaționară (interferometrie) | [462]      |
| 16                | 25,8                 | Idem (termocuplu)                                | [492]      |
| 49,8              | 53,2                 |  |            |
| 20                | 10,8                 | Idem (termistor)                                 | [493]      |

Tabela 96

Valoarea  $k_2/k_1$  determinată de diferiți autori prin diferite metode, în cazul nitrilului acrilic [70]

| Temperatura<br>°C | $k_2/k_1 \cdot 10^6$ | Metoda de determinare  | Literatura |
|-------------------|----------------------|--|------------|
| 60                | 2,5                  | A sectorului rotativ   | [494]      |
| 50                | 2,7                  | Idem   | [495]      |
| 25                | 3,4                  | A sectorului rotativ, cu înregistrarea adiabatică a încălzirii | [496]      |
| 25                | 10,4                 | Cinetică inițială nestaționară (termocuplu)                    | [497]      |
| 20                | 1,9                  | Iradieră de scurtă durată                                      | [70]       |
| 25                | 28                   | Polimerizare prin postiluminare                                | [498]      |

Tabela 97

Constantele de polimerizare ale acrilamidoi și derivaților săi

| Monomerul             | Temperatura<br>°C | $k_2/k_1^{1/2}$ | $k_2/k_1 \cdot 10^6$ | $k_1$ | $k_1 \cdot 10^{-4}$ | Literatura |
|-----------------------|-------------------|-----------------|----------------------|-------|---------------------|------------|
| Acrilamida            | 25                | 4,7             | 1250                 | 18000 | 1,45                | [499]      |
|                       | 50                | 3,9             | —                    | —     | —                   | [500]      |
| Metacrilamida         | 25                | 0,20            | 48,5                 | 800   | 1,65                | [501]      |
| N,N dimetilacrilamida | 50                | 1,78            | 296                  | 11000 | 3,8                 | [502]      |

Alte metode urmăresc stabilirea constantelor absolute de reacție, utilizând vitezele de inițiere și întârziere. Metodele bazate pe determinarea vitezelor de inițiere servesc la găsirea constantelor absolute, la stabilirea eficienței inițierii sau randamentului cuantic, dacă este vorba de procese de foto-



polimerizare. Ele sînt de asemenea utile la estimarea vitezei de formare a radicalilor, în reacții ce interesează alte domenii. Dacă constantele vitezei de creștere și întrerupere se cunosc, viteza de inițiere ( $v_i$ ) se calculează simplu din viteza de polimerizare (ecuația [2-353]). Cînd aceste date nu se cunosc ea se calculează din ecuația [2-353] și [2-365], dacă mecanismul întreruperii este știut, iar transferul de lanț absent sau neglijabil. Dacă mecanismul întreruperii nu se cunoaște valoarea  $v_i$  obținută nu se mai divide prin doi.

O metodă ulterioară, simplă, implică folosirea unui inițiator care se descompune cu viteză determinată, sau a unui sistem redox, pentru care viteza de formare a radicalilor este cunoscută. Prin compararea vitezelor utilizînd ecuația [2-353], rezultă constantele urmărite. Această metodă, pleacă însă de la presupunerea că eficiența inițiatorului este egală cu unitatea, sau că este aceeași cu a unor sisteme verificate anterior (în realitate ea depinde de natura monomerului). Pentru inițiatori, caracterizați prin perioade reduse de înjumătățire, aceasta poate fi ușor dedusă din *curba conversie-timp*. Atunci cînd se cunoaște  $k_2/k_3^{1/2}$  pentru monomerul respectiv, este posibilă determinarea eficienței inițiatorului [474].

Reacțiile de polimerizare se conduc în așa fel, încît monomerii funcționează ca acceptori radicalici, prevenind întreruperea radicalilor primari. Introducerea unui al doilea acceptor care să lucreze simultan cu monomerul, jucînd rol de inhibitor, va suprima complet polimerizarea pînă în momentul consumării totale a monomerului. Apoi, viteza polimerizării crește rapid la valoarea sa normală. Perioada de inducție, este proporțională cu concentrația inhibitorului, viteza de inițiere putînd fi calculată din mărimea sa.

Pentru a realiza o estimare reală a vitezei de inițiere prin tehnica cu inhibitori, trebuie respectată condiția ca inhibitorul și monomerul să nu sufere stabilizări prin recombinație; în acest caz numărul de radicali cu care reacționează fiecare moleculă de monomer este cunoscut.

Numeroși radicali stabili, utilizați ca inhibitori, sînt puternic colorați, consumul lor putînd fi simplu urmărit prin măsurători de absorbția luminii. Un inhibitor eficient în multe sisteme este  $\text{FeCl}_3$ , reacția constînd în extragerea clorului și transformarea acceptorului în  $\text{FeCl}_2$ , reacție ce poate fi studiată volumetric.

Rezultate asemănătoare pot fi obținute și prin folosirea întîrzietorilor, care reduc viteza polimerizării, fără a o suprima. Considerînd că valoarea normală a vitezei de polimerizare se instaurează după consumarea întîrzietorului, evaluarea vitezei de inițiere se face ca și în cazul precedent cînd acceptorul radicalic a jucat rol de inhibitor.

Vitezele de inițiere pot fi de asemenea determinate din compararea lungimii lanțului cinetic și a vitezei de polimerizare, folosind ecuația [2-353] și [2-356].) Dacă inițierea se produce doar prin fixarea restului de inițiator la molecula de monomer, iar acesta nu se încorporează și în polimer, lungimea lanțului cinetic poate fi determinată estimînd numărul de radicali proveniți din inițiator, existent într-o cantitate de polimer. Spre a putea aplica această metodă trebuie să se dispună de o tehnică analitică suficient de precisă în detectarea concentrațiilor mici de radicali. Complicații apar atunci cînd



se produce transferul către inițiator, când pentru un lanț cinetic se consumă mai mult decât un rest de inițiator. Această dificultate poate fi depășită prin utilizarea amestecurilor de inițiatori dintre care unul să fie marcat [421].

În acest caz, în timp ce viteza de polimerizare crește, concentrația radicalilor în stare staționară și transferul către inițiator cresc, și se produce fixarea în măsură mai mare a resturilor marcate. Viteza reală a inițierii rezultă prin extrapolarea celei aparente la viteza de polimerizare zero, deci când transferul de lanț este nul.

În sfârșit este de menționat, *metoda interferenței spațiale*. Dacă se iradiază un sistem, conținând un compus capabil să polimerizeze fotochimic, utilizând două fascicule de lumină, paralele spre exemplu, în funcție de distanța dintre ele sînt posibile două cazuri. Dacă această distanță este suficient de mare, în așa fel ca difuzia radicalilor dintr-o zonă de reacție în alta să fie net mai mare ca durata de existență a radicalilor viteza de polimerizare va reprezenta suma vitezelor celor două procese, proprii celor două fascicule. Dacă iradierea sa realizează cu două fascicule identice ca intensitate, viteza de reacție va fi de două ori mai mare decât dacă iradierea s-ar realiza cu un singur fascicul.

Pe de altă parte, când distanța dintre fasciculele luminoase este mică, radicalii formați într-o zonă de reacție, au timp să difuzeze în zona vecină; în acest caz nu se suprapun vitezele de polimerizare ci cele de inițiere. Întrucît viteza globală a reacției în acest caz este proporțională cu rădăcina pătrată din viteza de inițiere, în cazul fasciculelor identice ea va fi cu  $\sqrt{2}$  ori mai mare ca în cazul iradierii cu un singur fascicul.

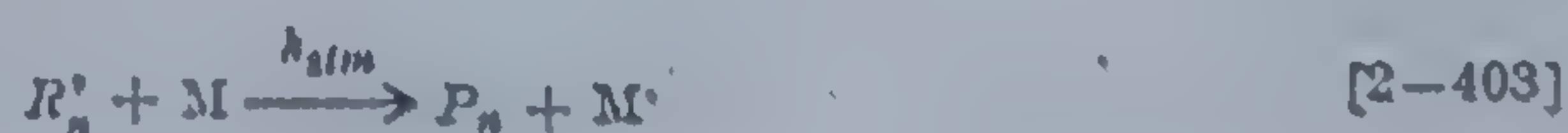
La baza acestei metode stau aceleași presupuneri ca și la cea a sectorului rotativ. S-a dovedit, în cazul polimerizării metacrilatului de metil în fază gazoasă că viteza de reacție depinde de distanța dintre cele două fascicule luminoase.

#### 2.5.7.5. Cinetica reacției de transfer de lanț și inhibare

Cercetînd polimerizarea metacrilatului de metil P. J. Flory [475] a presupus că în timpul polimerizării vinilice sînt posibile procese secundare ce reduc gradul de polimerizare, deci limitează creșterea macromoleculei. Asemenea efecte rezultă prin interacțiunea macroradicalilor cu moleculele de solvent, monomer, polimer, inițiator, etc. Reacțiile de transfer concurează reacția de creștere, de aceea lungimea lanțului macromolecular va fi determinată de raportul dintre vitezele acestor două procese.

Schema cinetică în acest caz se complică prin următoarele reacții principale:

Transferul către monomer:

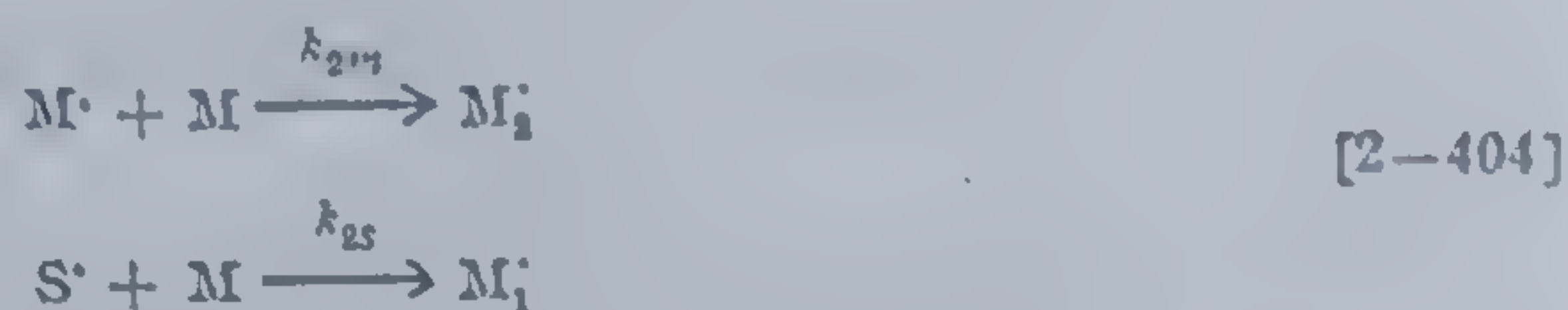




către solvent:



Reinițierea prin intermediul radicalilor nou formați:



S — este substanța străină prezentă în mediul de reacție, îndeplinind rol de *agent de transfer de lanț*.

În regim staționar, sînt valabile următoarele ecuații:

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = v_1 - k_{2tm}[M][R^\cdot] - k_{2ts}[S][R^\cdot] + k_{2m}[M][M^\cdot] + k_{2s}[M][S^\cdot] - k_3[R^\cdot]^2 = 0 \quad [2-405]$$

$$\frac{d[M^\cdot]}{dt} = k_{2tm}[M][R^\cdot] - k_{2m}[M][M^\cdot] = 0 \quad [2-406]$$

$$\frac{d[S^\cdot]}{dt} = k_{2ts}[S][R^\cdot] - k_{2s}[M][S^\cdot] = 0 \quad [2-407]$$

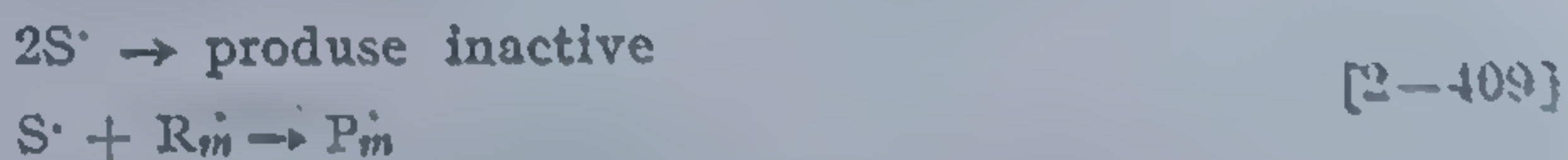
Din ecuațiile [2-405] — [2-407] rezultă că:

$$v_1 = k_3[R^\cdot]^2$$

deci expresia pentru viteză va fi:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] v_1^{1/2} \quad [2-408]$$

Rezultă concluzia că în conformitate cu simplificările făcute la tratarea cineticii proceselor de polimerizare, transferul de lanț n-ar trebui să influențeze valoarea vitezei de reacție. Totuși, atunci cînd în sistem există substanțe capabile să reacționeze cu macroradicalii formînd noi radicali mai puțin activi, sau chiar inactivi, viteza de reacție nu numai că se reduce dar poate deveni nulă. Ea poate scădea sub valoarea dată de ecuația [2-408] atunci cînd au loc reacții secundare ca:



Influența cea mai importantă a transferului de lanț se manifestă asupra gradului de polimerizare al polimerului final, care în acest caz se poate exprima prin:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]}{(k_{21} + k_{21}/2)[R^\cdot] + k_{2tm}[M] + k_{2ts}[S]} \quad [2-410]$$



sau

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{(k_{s1} + k_{s2})[R\cdot]}{k_2[M]} + \frac{k_{s1m}}{k_2} + \frac{k_{s2s}[S]}{k_2[M]} \quad [2-411]$$

$$= \frac{(k_{s1} + k_{s2}/2)v_1^{1/2}}{(k_{s1} + k_{s2})^{1/2}k_2[M]} + \frac{k_{s1m}}{k_2} + \frac{k_{s2s}[S]}{k_2[M]}$$

Primul termen al ecuației [2-411] reprezintă tocmai gradul mediu de polimerizare calculat în condițiile absenței transferului de lanț, pe care îl notăm cu  $1/\overline{GP}_0$ . Atunci când transferul către monomer nu poate fi anulat, gradul mediu de polimerizare în absența altor agenți de transfer, este dat de primii doi termeni ai ecuației [2-411]. În acest caz se poate scrie:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{\overline{GP}_0} + \frac{k_{s2s}}{k_2} \cdot \frac{[S]}{[M]} \quad [2-412]$$

Ecuația [2-412] a fost dedusă de F. R. Mayo [413] și-i poartă numele.

Inițiatorii pot și ei lua parte la reacțiile de transfer și atunci în calcule, similar termenului [S] se mai poate introduce un altul [I]. Ecuația conținând un asemenea termen arată că transferul către inițiator poate fi marcat prin stabilirea unei dependențe neliniare între  $1/\overline{GP}$  și viteza de polimerizare sau  $[I]^{1/2}$  [330]; totuși, când concentrația în inițiator este neglijabilă, dependența devine liniară. În figura 71 sînt reprezentate rezultatele determinării  $1/\overline{GP}$ , obținute la diferite viteze ale reacției de polimerizare ale metacrilatului de metil în prezența diferiților inițiatori. Rezultă că numai doi dintre inițiatorii studiați (peroxidul de benzoil și dinitrilul acidului bisazobutironitrilic) nu iau parte la transferul de lanț.

Cîteva date privind dependența vitezei de polimerizare de concentrația inițiatorului și a solventului, în condițiile manifestării transferului de lanț, rezultă din figurile 72, respectiv 73.

Valoarea  $k_{s2s}/k_2$  se numește *constantă de transfer prin intermediul solventului* și se notează cu  $C_s$ . În mod analog, raporturile  $k_{s1m}/k_2$ ,  $k_{s1i}/k_2$ ,  $k_{s1p}/k_2$  se numesc respectiv *constante de transfer prin intermediul monomerului, inițiatorului sau polimerului* și se notează cu  $C$  purtînd indici care exprimă denumirea agentului de transfer. Aceste constante pot fi determinate în diferite moduri, cel mai frecvent cu ecuația [2-411], sau o altă ecuație echivalentă, conținînd termenii vitezei de polimerizare. Constanta de transfer către monomer, s-a obținut din reprezentarea  $1/\overline{GP}$  în funcție de viteza de polimerizare,  $C_m$  reprezentînd intersecția drepte obținute cu axa  $1/\overline{GP}$ . Pentru alți agenți de transfer, valoarea constantelor rezultă din reprezentarea  $1/\overline{GP}$ , funcție de  $[S]/[M]$  ([S] — concentrația agen-

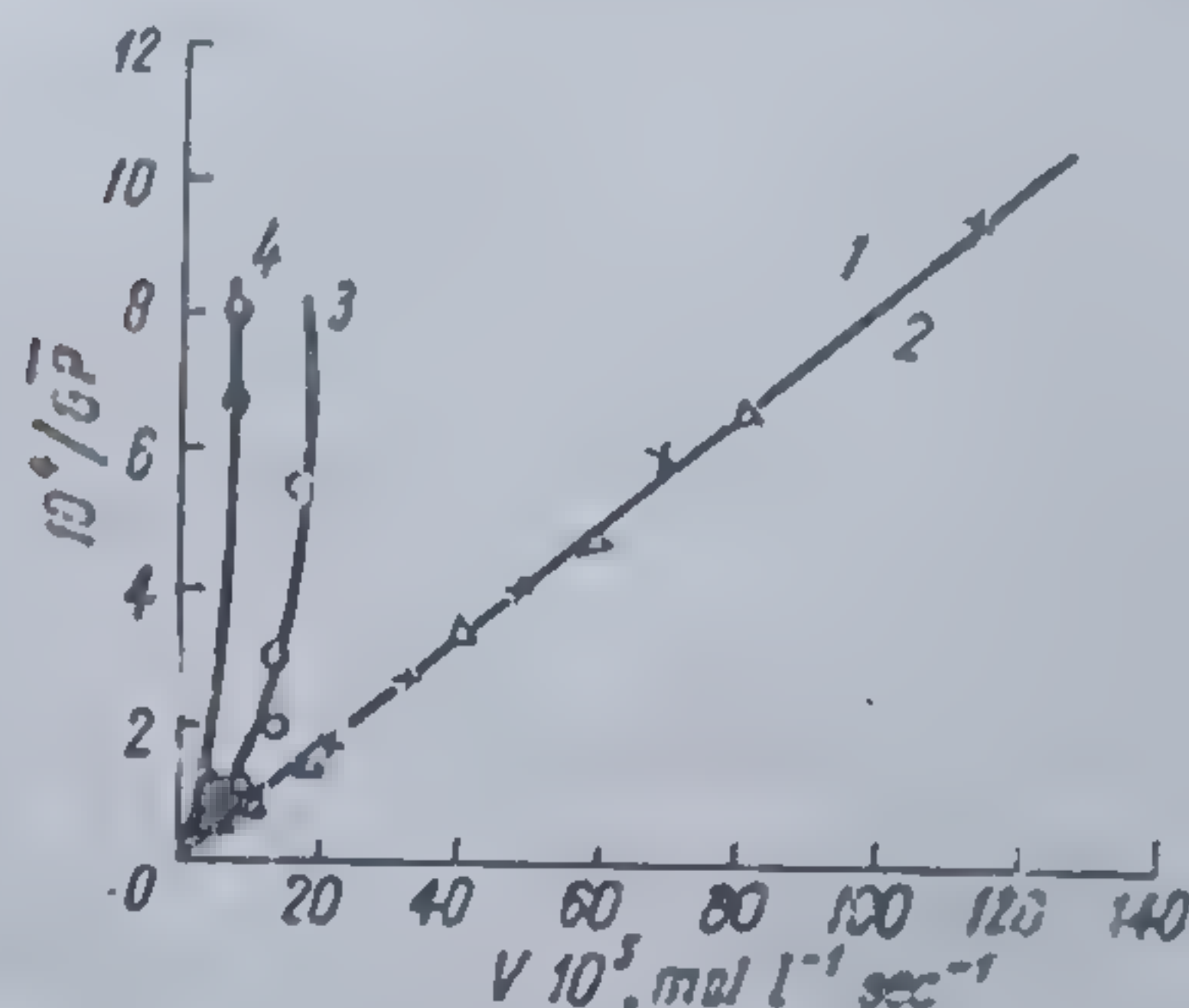


Fig. 71 Dependența  $1/\overline{GP}$  în funcție de  $v$  pentru polimerizarea inițiată a metacrilatului de metil: 1,2) peroxid de benzoil și dinitrilul acidului azobisisobutironitrilic; 3) hidroperoxidul de cumen; 4) hidroperoxidul butilului terțiar [466]



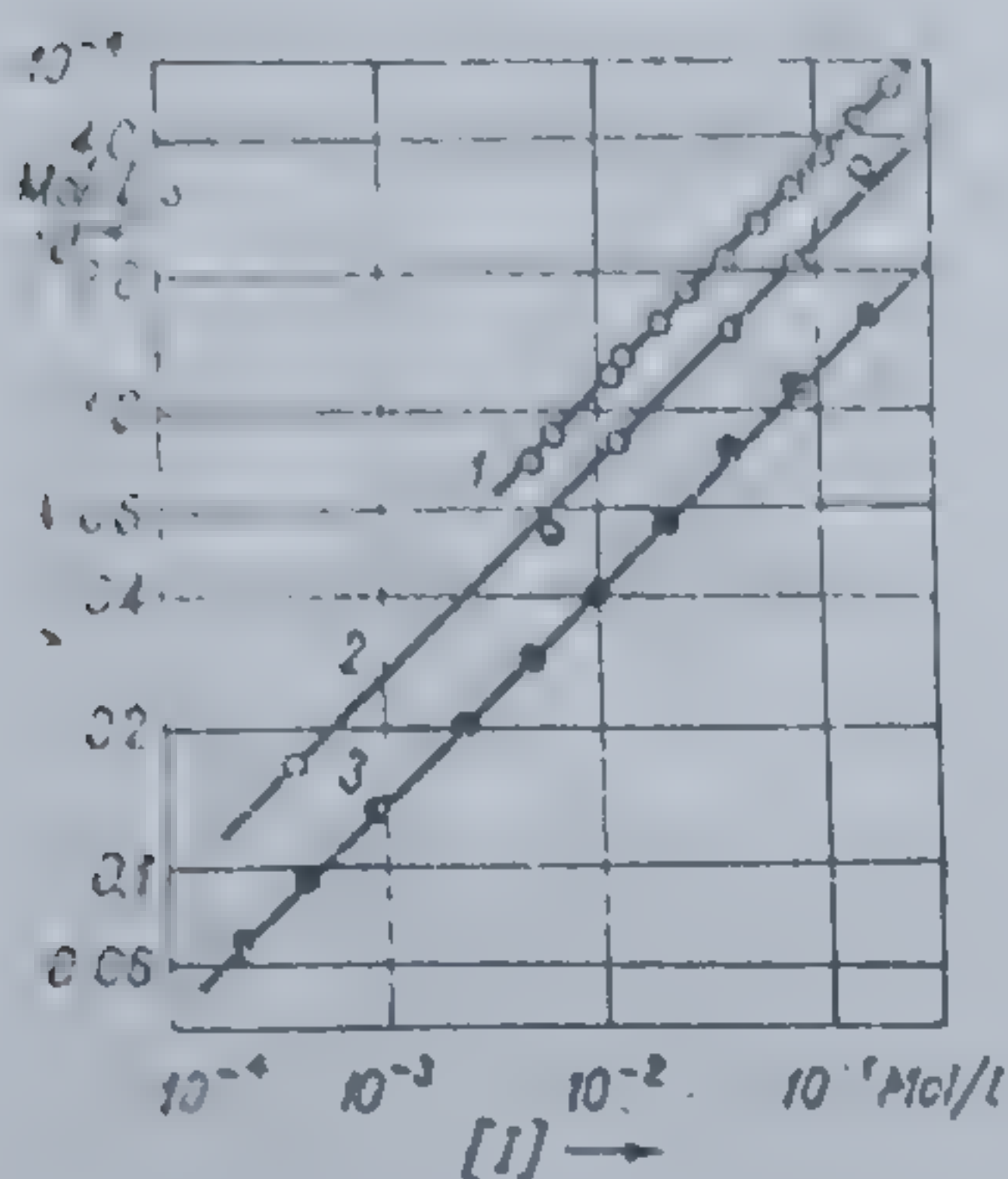


Fig. 72 Dependenta vitezei de polimerizare în stadiul inițial al procesului, de concentrația inițială a inițiatorului, în reprezentare dublu logaritmică: 1) metacrilat de metil în prezența azoizobutironitrilului, la 50°C; 2) stiren în prezența peroxidului de benzoil, la 60°C; 3) metacrilat de metil în prezența peroxidului de benzoil, la temperatura de 50°C [503]

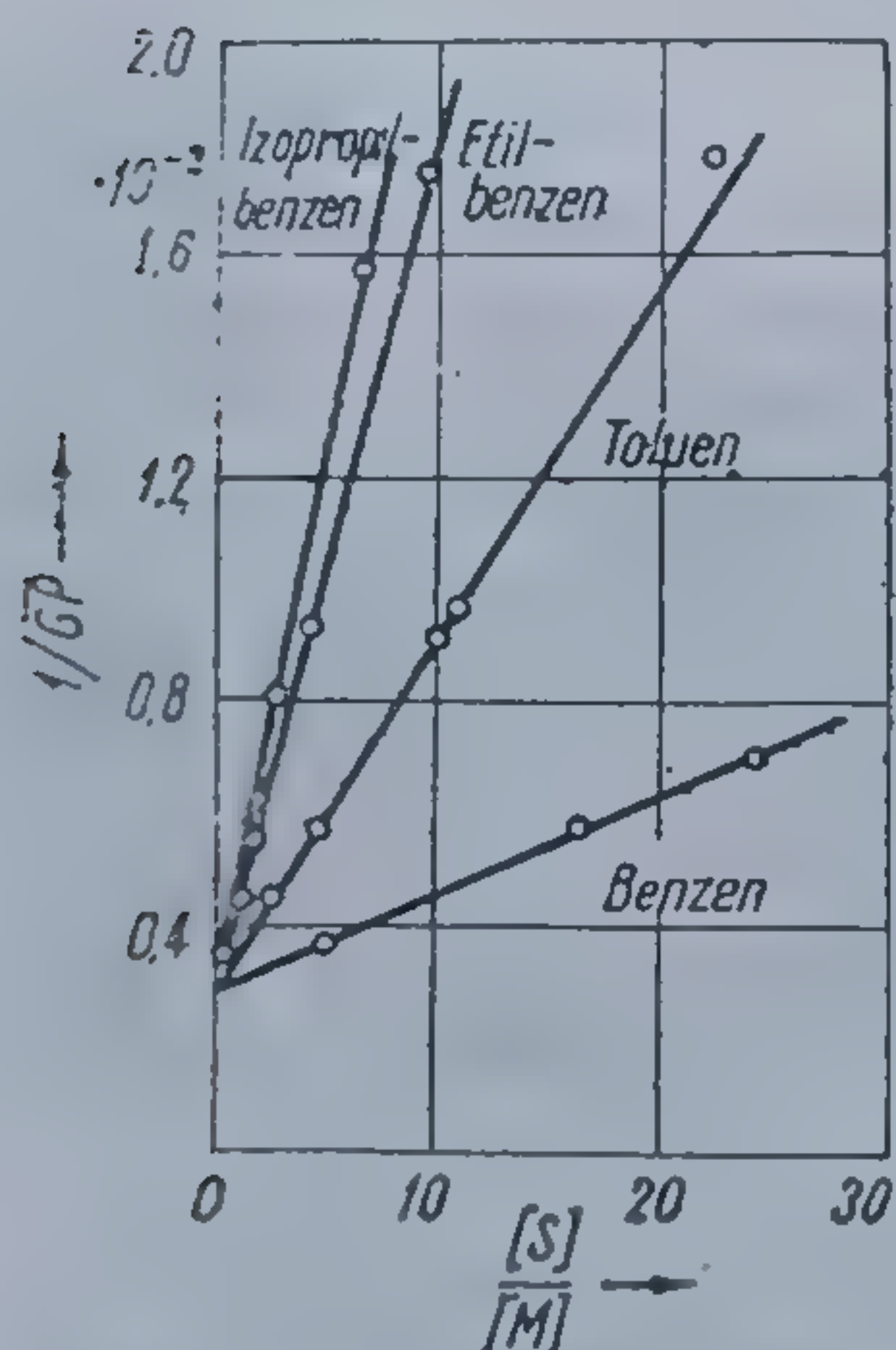


Fig. 73 Dependenta gradului de polimerizare de concentrația solventului  $[S]$   $[M]$ , în cazul polimerizării stirenului, în diferiți solvenți, la temperatura de 100°C [503]

tului de transfer) când tăietura pe axa  $1/\overline{GP}$  reprezintă  $1/\overline{GP}_0$ , iar panta dreptei constantă respectivă. Spre a obține date pentru o asemenea reprezentare, viteza de polimerizare se menține constantă, iar raportul  $[S]/[M]$  variază, modificând  $[S]$  cu ajutorul unui diluant inert. De asemenea raportul  $[I]^{1/2}/M$  se menține constant, cu excepția cazului când agentul de transfer este o substanță deosebit de reactivă și intervine în concentrații mici. În această eventualitate valoarea constantei de transfer poate fi determinată, urmărind consumul agentului  $S$  și al monomerului [504, 505].

Atunci când reacția de polimerizare furnizează compuși cu mase moleculare mici, ecuațiile cinetice se corectează luând în considerare cantitatea de monomer consumată în procesul de reinițiere.

J. C. Bevington [506] discută determinarea constantelor de transfer prin studierea fixării agentului de transfer la catenele macromoleculare, bazată pe analiza polimerului prin metode sensibile (spre exemplu cu traser radioactiv). Rezultatele unei asemenea analize sînt crescute dacă legarea agentului se produce prin copolimerizare. [507].

Din schema [2-348], completată cu ecuațiile exprimînd transferul de lanț ([2-403] și [2-404]) este posibil calculul vitezei de consum a monomerului utilizînd ecuația:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][R\cdot] + k_{2tm}[M][R\cdot] + k_{2m}[M][M\cdot] + k_{2ts}[M][S\cdot] \quad [2-413]$$

Pentru consumul substanței  $S$ , se poate scrie:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{2ts}[S][R\cdot] \quad [2-414]$$

Neglijînd transferul de lanț către moleculele de monomer și reacția acestuia cu radicalii  $[M\cdot]$ , atunci când viteza reacției de



reînnoire a catenei este egală cu viteza de transfer de lanț prin intermediul moleculelor de solvent (ecuația [2-407]) este valabilă expresia:

$$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right) / -\left(\frac{d[S]}{dt}\right) = \frac{k_2}{k_{ts}} \frac{[M]}{[S]} + 1 \quad [2-415]$$

cînd valoarea lui  $\overline{GP}$  este mare  $[M]/[S] C_s \gg 1$  și ecuația [2-415] ia o formă mai simplă:

$$-\left(\frac{d[S]}{dt}\right) / -\left(\frac{d[M]}{dt}\right) = C_s \frac{[S]}{[M]} \text{ sau } C_s = \frac{d \lg [S]}{d \lg [M]} \quad [2-416]$$

Astfel panta dreptei  $\log[S]$  în funcție de  $\log[M]$ , dă valoarea  $C_s$ .

Rezultatele obținute pentru  $C_s$  din ecuația [2-416] se confruntă cu cele obținute prin determinarea maselor moleculare. Aceste două tehnici, de obicei concordă bine. Determinarea constantei de transfer către solvent prin această metodă este destul de comodă pentru aplicații practice. Măsurarea concentrației agentului de transfer se poate realiza prin titrare directă sau fotocolorimetric. În multe cazuri excesul de agent  $S$  a fost determinat cu ajutorul atomilor marcați.

În cazul utilizării drept agenți de transfer a mercaptanilor agentul nereacționat se determină ușor prin metoda titrării ampelometrice cu azotat de argint. Introducerea în mercaptan a sulfului marcat  $S^{35}$  dă o posibilitate dozării cantitative a resturilor agentului de transfer fixat la polimer.

Pentru determinarea constantei de transfer prin intermediul monomerului, reacția se efectuează în absența solvenților (în masă). Dacă transferul de lanț prin intermediul inițiatorului și polimerului nu se manifestă, constantele de transfer către monomer și solvent ( $C_m$  și  $C_s$ ) se pot găsi din ecuația:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1/2(1 + \lambda)k_3}{k_2^2} \frac{v}{[M]^2} + C_m \quad [2-417]$$

Dependența directă  $1/\overline{GP} - v/[M]^2$  determină pe axa  $1/\overline{GP}$  o tăietură egală cu  $C_m$ . În figura 74 este redată o asemenea dependență pentru polimerizarea metacrilatului de metil.

De cele mai multe ori transferul către inițiator și polimer pot fi neglijate întrucît concentrația inițiatorilor este foarte mică, iar procesul se studiază la grade mici de transformare a monomerilor în polimer.

Există inițiatori, de natura azonitrililor care practic nu participă la reacțiile de transfer. Alți agenți de natura compușilor peroxidici dimpotrivă manifestă tendință pronunțată de a favoriza acest tip de reac-

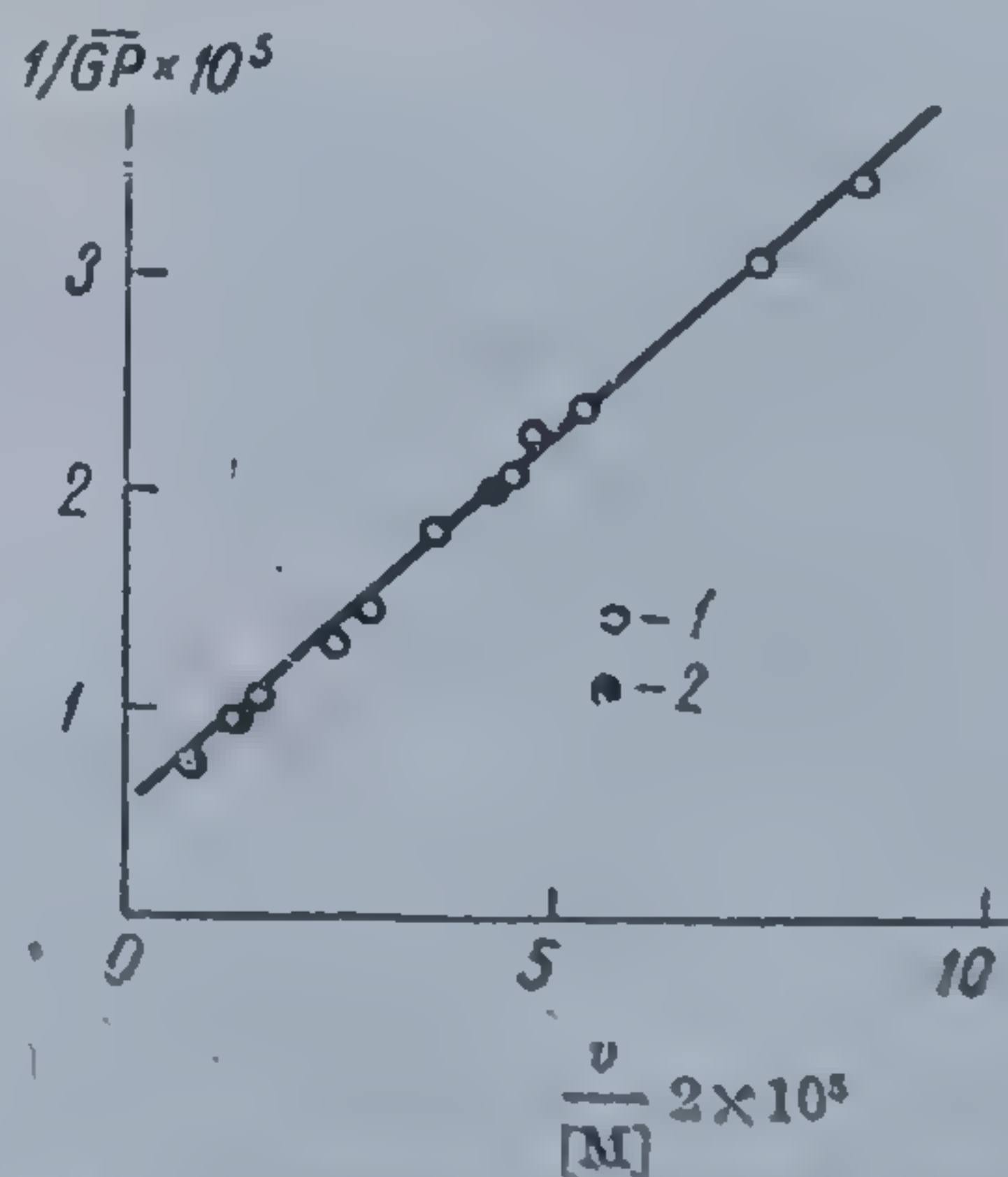


Fig. 74 Dependența  $1/\overline{GP}$  de  $v/[M]^2$  pentru polimerizarea metacrilatului de metil, la temperatura de 50°C: 1) în prezența dinitrilului acidului azolobutiric; 2) fotoinițiere [70]



ție, de aceea utilizarea lor nu este recomandabilă, atunci când se studiază transferul de lanț provocat de un alt agent.

Procese de transfer prin intermediul polimerului capătă însemnătate din ce în ce mai mare pe măsura creșterii concentrației compusului macromolecular în sistem. Pentru determinarea ramificării polimerilor și constantelor corespunzătoare de transfer prin intermediul polimerului se utilizează, adesea metoda analizei grupelor finale.

Unele valori pentru diferitele constante de transfer sînt cuprinse în tabelele 98—101.

Tabela 98

Constantele de transfer de lanț prin intermediul radicalilor polistirenici [466]  
(temperatura 60°C)

| Compusul                 | $C_s \cdot 10^4$ | $E_s - E_2^*$ |
|--------------------------|------------------|---------------|
| Ciclohexan               | 0,24             | 13,4          |
| Benzen                   | 0,18             | 14,8          |
| Toluen                   | 1,25             | 10,1          |
| Etilbenzen               | 6,7              | 5,5           |
| Izopropilbenzen          | 8,2              | 5,5           |
| Terțiar-butilbenzen      | 0,6              | 13,7          |
| Decalină                 | 4                | —             |
| Difenilmetan             | 23               | 3,7           |
| Trifenilmetan            | 35               | 5,1           |
| Fluoren                  | 750              | 3,1           |
| Pentafeniletan           | 200000           | —             |
| n-Butilclorură normală   | 0,4              | —             |
| Bromură de butil normală | 0,6              | —             |
| Iodură de butil normală  | 18,5             | —             |
| Clorură de metilen       | 1,5              | —             |
| Cloroform                | 5                | —             |
| Tetraclorură de carbon   | 920              | —             |
| Tetrabromură de carbon   | 136000           | —             |
| Clorură de benzil        | 15,6             | —             |
| Clorură de benzal        | 500              | —             |
| Triclor benzen           | 575              | —             |
| n-Dodecilmécaptan        | 19               | —             |
| Terțiar-butilmécaptan    | 3,6              | —             |
| Tioglicolat de etil      | 58               | —             |
| n-Butilmécaptan          | 22               | —             |



Tabela 99

Constantele de transfer prin intermediul radicalilor de poli(metacrilat de metil) [466]

| Compusul                 | $C \cdot 10^4$ |
|--------------------------|----------------|
| La temperatura de 60°C : |                |
| n-butilmercaptan         | 0,67           |
| i-propilmercaptan        | 0,38           |
| Glicolat de etil         | 0,63           |
| Benzotiol                | 2,7            |
| La temperatura de 80°C : |                |
| Benzen                   | 0,75           |
| Terțiar-butil benzen     | 2,60           |
| Toluen                   | 5,25           |
| Etil benzen              | 13,5           |
| i-propilbenzen           | 19,0           |
| Clorbenzen               | 2,0            |
| Metilcloroform           | 6,0            |
| Cloroform                | 14,0           |
| Tetraclorură de carbon   | 23,9           |
| Clorură de butil         | 12,0           |

Tabela 100

Constantele de transfer pentru sistemul monomer-solvent la temperatura de 60°C [466]

| Solventul              | Constanta de transfer de lanț |                       |                |                        |                      |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|------------------------|----------------------|
|                        | Stiren                        | Metacrilat de metil   | Nitril acrilic | Acrilat de metil       | Acetat de vinil      |
| Benzen                 | 0,018                         | 0,075                 | 2,46           | 0,045                  | 3                    |
| Toluen                 | 0,125                         | 0,525                 | 5,83           | 2,7                    | 21                   |
| Etil benzen            | 0,67                          | 1,35                  | 35,7           | —                      | 55                   |
| Tetraclorură de carbon | 90                            | 2,4                   | 0,85           | 1,26                   | 10 <sup>4</sup>      |
| Tetrabromură de carbon | 13,6 · 10 <sup>3</sup>        | 3,3 · 10 <sup>3</sup> | —              | 4,1 · 10 <sup>3</sup>  | 40 · 10 <sup>4</sup> |
| n-Butilmercaptan       | 22 · 10 <sup>4</sup>          | 6,7 · 10 <sup>3</sup> | —              | 1,69 · 10 <sup>4</sup> | 48 · 10 <sup>4</sup> |

Tabela 101

Constantele de autotransfer [466]

| Monomerul           | T°C | $C_m \cdot 10^4$ |
|---------------------|-----|------------------|
| Stiren              | 60  | 0,60             |
| Metacrilat de metil | 60  | 0,1 ; 0,5 ; 0,07 |
| Acrilat de metil    | 60  | 0,07—0,4         |
| Clorură de vinil    | 60  | 0,2              |
| Acetat de vinil     | 60  | 20               |
| Acetat de alil      | 80  | 700              |
| Clorură de alil     | 80  | 1600             |



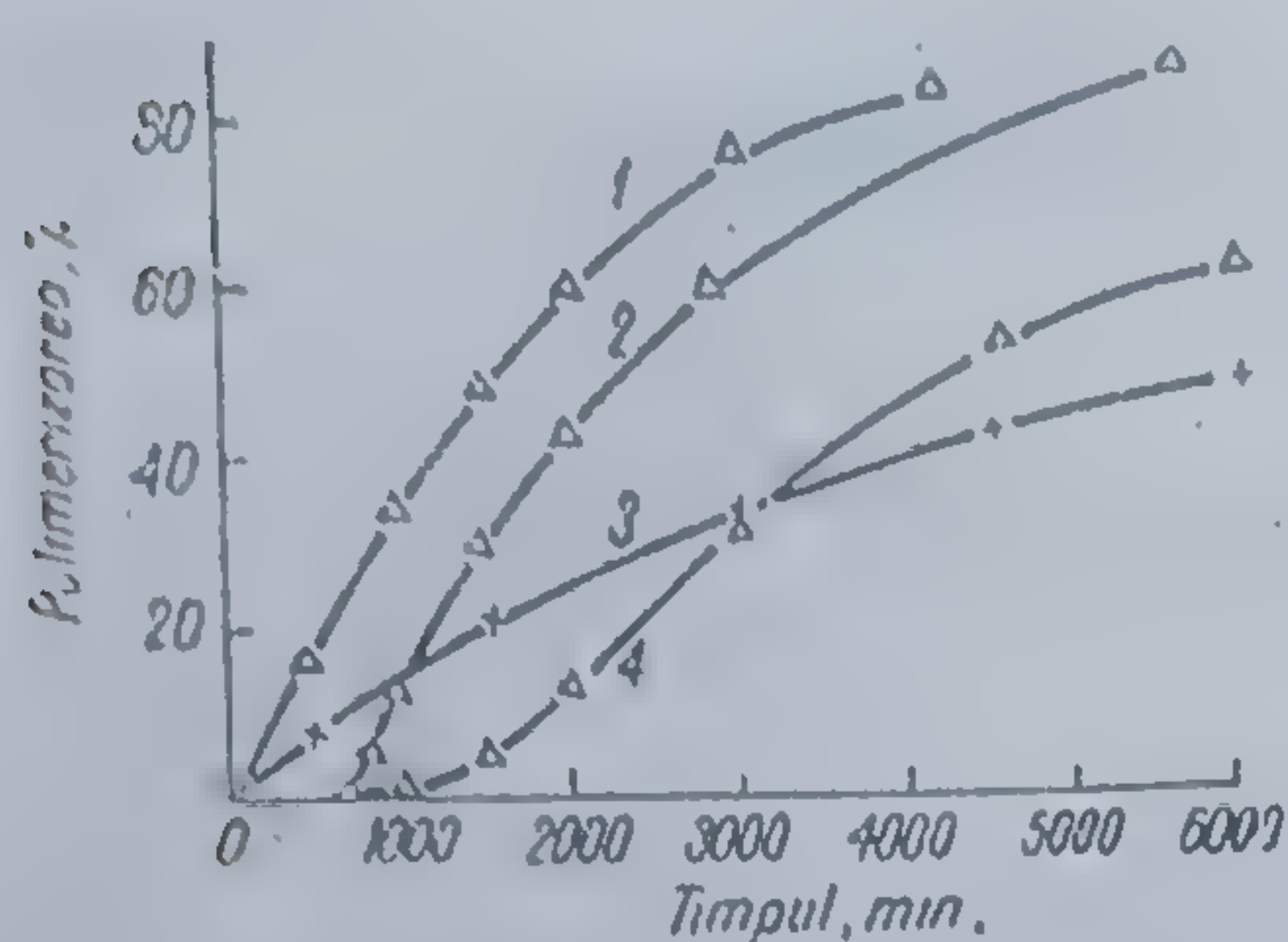


Fig. 75 Inhibarea polimerizării stirenului; 1) fără adaus; 2) cu 0,1% benzochinonă; 3) cu 0,5% nitrobenzen; 4) cu 0,2% nitrobenzen [508]

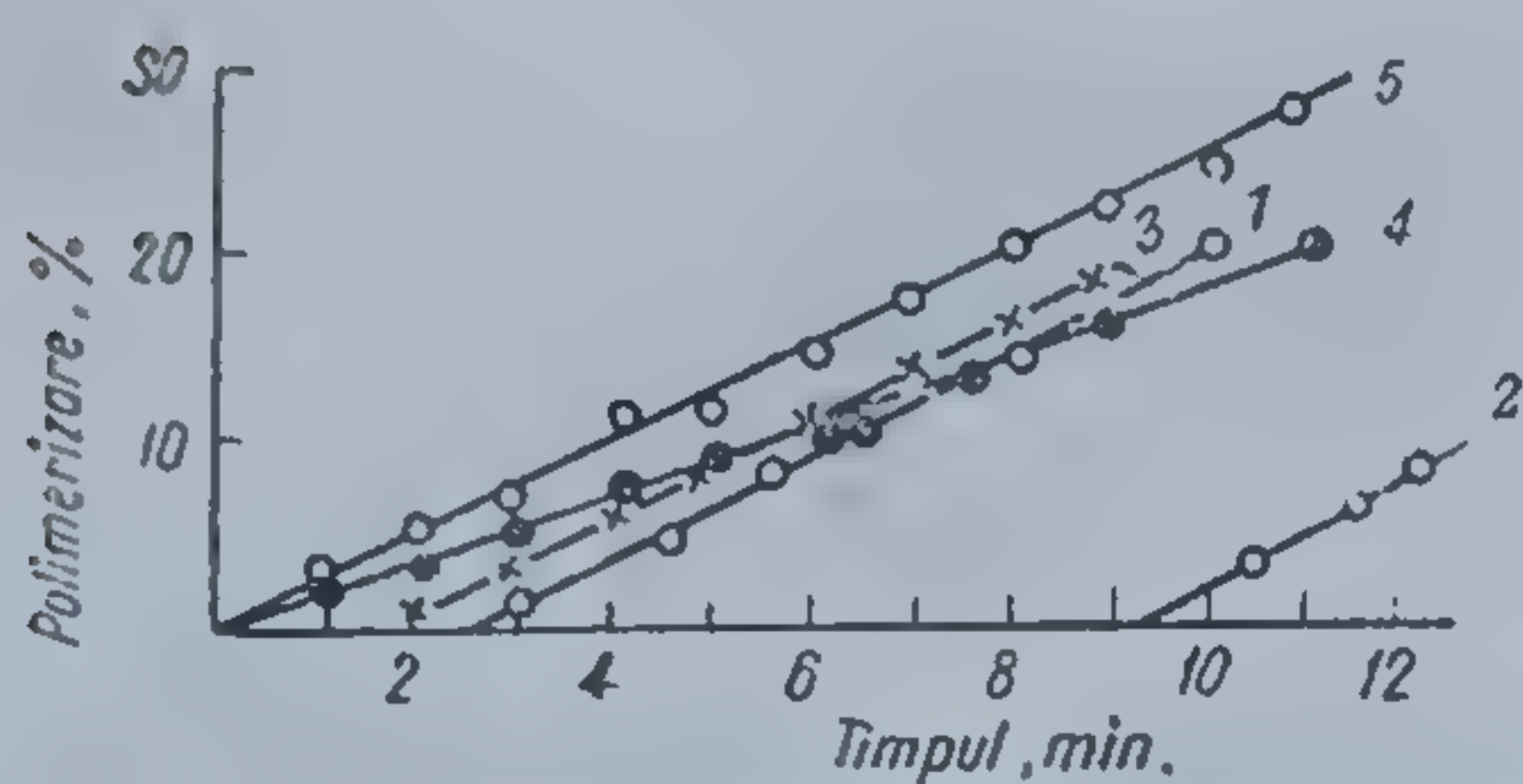
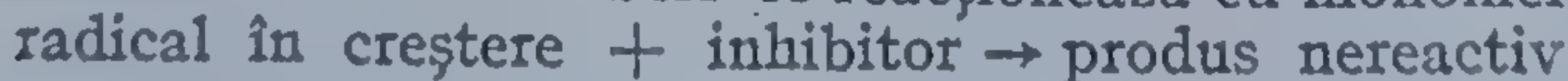


Fig. 76 Influența diferitelor chinone asupra polimerizării stirenului în absența oxigenului: 1) benzochinonă (0,07 mol %); 2) benzochinonă (0,09 mol %); 3) naftochinonă (0,01 mol %); 4) antrachinonă (0,2 mol %); 5) fără inhibitor [509]

Polimerizarea cu inhibitori eficienți se caracterizează prin existența perioadelor de inducție, în timpul cărora reacția practic nu se produce. În prezența agenților de inhibare mai puțin eficienți (întârzietorilor) polimerizarea decurge practic continuu, dar cu viteze mult mai mici decât în absența lor. În figurile 75, 76 sînt reprezentate curbele cinetice ale polimerizării stirenului cu diferiți inhibitori.

Din punct de vedere cinetic, într-o primă aproximație, se poate considera că inhibitorul sau întârzietorul participă la reacția de creștere prin intermediul unor radicali liberi ce reacționează cu monomerul [352], [510], deci:



$$-\frac{d[\text{RM}\cdot]}{dt} = -\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_{2i}[\text{RM}\cdot][\text{I}] \quad [2-418]$$

unde  $[\text{I}]$  este concentrația inhibitorului;  $k_{2i}$  — constanta procesului de inhibare.

În cadrul studiului transferului de lanț s-a presupus că regenerarea catenei este completă, deci că radicalii formați din moleculele agentului de transfer, interacționează cu molecula monomerului conform schemei [2-404]. În alte cazuri însă substanța S nu permite reinițierea completă a lanțului cinetic, îndeplinind rol de inhibitor.

Poate fi reprezentat un număr mare de reacții care conduc la scăderea vitezei de polimerizare. Agentul de inhibare poate reacționa cu radicalii formînd produse inactive, sau radicali puțin activi — care sau sînt cu totul incapabili de a iniția și conduce creșterea lanțurilor, sau manifestă o capacitate de reacție mult scăzută comparativ cu a radicalilor inițiali. Prin interacțiunea radicalilor cu substanțele inhibitoare ce nu prezintă caracter radicalic, este posibilă formarea de noi radicali ce dispar în reacții de întrerupere, interacțiune cu monomerul, sau transfer de lanț realizat prin intermediul unor substanțe aflate în mediul de reacție. Ca urmare în sistem pot apare fie produse stabile, fie particule active capabile să ia parte la reacții ulterioare.



Printr-o întrerupere bimoleculară, macroradicalii în creștere se transformă în polimer inactiv:

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_3[RM\cdot]^2$$

Dacă viteza reacției de inhibare este mult mai mare decât cea de întrerupere, ea se poate exprima prin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{2i}} \frac{[M]}{[I]} \quad [2-419]$$

iar masa moleculară:

$$\overline{M}_n = \frac{k_2}{k_{2i}} \frac{[M]}{[I]} \quad [2-420]$$

Deci valorile relative ale lui  $k_2[M]$  și  $k_{2i}[I]$ , determină inhibarea, care impune condiția:

$$k_{2i}[I] \gg k_2[M] \quad [2-421]$$

sau pentru întârziere:

$$k_2[M] \simeq k_{2i}[I] \quad [2-422]$$

Reacția între radicalul liber  $[RM\cdot]$  și inhibitorul  $[I]$  trebuie să producă un radical liber, exceptând cazul când însuși  $I$  posedă un electron neîmperecheat. În schema cinetică prezentată se presupune că rezultatul reacției de inhibare este o specie nereactivă nu un radical liber stabil. Această condiție nu este însă riguros și cu obligativitate respectată. Radicalul format, poate fi inactiv față de monomer, dar nu și față de un macroradical liber în creștere  $[RM\cdot]$ .

S. G. Foord [353] și G. Goldfinger, S. Skeist și H. Mark [511] au arătat că în prezența unui inhibitor, menținându-se condițiile de polimerizare, inițial nu se produce o reacție măsurabilă. Durata perioadei de inducție, ce se instaurează, este proporțională cu concentrația inițială a inhibitorului introdus. Ținând seama de ecuațiile deja exprimate în cazul inhibării, pentru viteza inițială de consum a inhibitorului se poate scrie:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_{2i}[R\cdot][M] \quad [2-423]$$

prin integrarea acestei ecuații, se obține:

$$[I]_t = [I]_0 - k_{2i}[R\cdot][M]_t \quad [2-424]$$

unde:  $[I]_t$  și  $[I]_0$  reprezintă concentrația inhibitorului la durata  $t$  și  $t=0$ . La sfârșitul reacției de inhibare, concentrația inhibitorului se reduce la o valoare atât de mică încât  $k_{2i}[M]$  devine comparabilă cu  $k_2[M]$ , constatându-se o creștere gradată a vitezei de polimerizare. În timpul perioadei de acțiune a inhibitorului, atât viteza de polimerizare cât și masa moleculară sînt însă mult micșorate.



G. V. Schulz și M. Strassberger [512] au stabilit o serie de relații empirice pentru viteza de polimerizare inhibată și neinhibată, cât și pentru concentrația inhibitorului. Dacă se consideră că întreruperea este monomoleculară, caracterizată printr-o constantă  $k_3$ , ea poate fi definită prin:

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_3 [RM\cdot] \quad [2-425]$$

ecuație cu ajutorul căreia se obține un coeficient  $Q$ , definit prin:

$$Q_r = \frac{\text{viteza inhibată}}{\text{viteza neinhibată}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{2i}}{k_3} [I]} \quad [2-426]$$

notînd  $k_{2i}/k_3 = k$ , rezultă pentru  $Q_r$ :

$$Q_r = \frac{1}{1 + k[I]} \quad [2-427]$$

Se pot distinge două cazuri limită:

— Cînd valoarea lui  $k$  este mare, inhibitorul este eliminat încă din primele stadii ale reacției, viteza revenind la valoarea corespunzătoare absenței inhibitorului;

— Cînd valoarea lui  $k$  este mică,  $[I]$  trebuie să fie mare pentru ca efectul de inhibare să fie observabil. Inhibitorul, în acest caz reduce tot timpul viteza de reacție, reducere ce poate continua și după dispariția sa.

În concluzie, efectul produs de un inhibitor depinde de vitezele relative ale diferitelor faze ale reacțiilor elementare.

H. W. Melville și W. F. Watson [513] tratează inhibitorul ca un *comonomer*, căruia îi aplică teoria copolimerizării. Dacă speciile întrerupte prin intermediul inhibitorilor sînt în întregime nereactive, viteza de polimerizare devine proporțională cu viteza de inițiere a lanțului. Pe de altă parte, dacă speciile inhibate sînt capabile de întrerupere, fixîndu-se la un radical liber, dependența vitezei de polimerizare de rădăcina pătrată a concentrației macroradicalilor, se menține. Acești autori, iau în considerare cinci tipuri de reacții: 1) suprimarea completă a promotorilor; 2) o reacție concurentă între inhibare și întîrziere, reprezentînd concurența monomerului și inhibitorului pentru macroradicalii în creștere; 3) întîrzierea, realizată prin suprimarea parțială a procesului de inițiere a lanțului; 4) o reacție similară cu 2, cu deosebirea că lanțul încheindu-se cu un radical, este capabil să reacționeze cu un macroradical în creștere și în sfîrșit, ultimul tip 5) constînd în sisteme similare cu 2 și 4, dar diferind de acestea prin faptul că monomerul poate adăuna cu dificultate la un lanț inițiator.

În cazul polimerizării de tip monoradicalic, inițiată printr-un peroxid, expresia finală a vitezei de reacție se reduce la ecuația [2-428] similară ecuației [2-427], în care  $k$  este o funcție a vitezei de polimerizare:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{1 + k[I]} \quad [2-428]$$



În literatura de specialitate există numeroase date privind studiul inhibării, lucrările lui H. W. Melville și W. F. Weston prezentând o analiză generalizată a acestui domeniu.

#### 2.5.7.6. Influența presiunii și temperaturii asupra cineticii polimerizării radicalice

**Efectele presiunilor mari.** În cazul reacțiilor simple *variația vitezei cu presiunea* este dată de ecuația:

$$\frac{d(\ln k)}{dp} = \frac{\Delta v^*}{RT} \quad [2-429]$$

unde  $k$  — constanta vitezei de reacție;  $\Delta v^*$  — diferența dintre volumul parțial molar al stării de tranziție și al reactanților.

Viteza termică de disociere a inițiatorilor este deci mai mică la presiuni mari, căci un asemenea proces implică, datorită comprimării, creșterea energiei de valență (fig. 77) și valori pozitive pentru  $\Delta v^*$ .

Reacțiile de propagare sînt asociate cu valoarea concentrației în monomer. Atît creșterea cît și întreruperea prezintă valori negative pentru  $\Delta v^*$ , deci vitezele corespunzătoare trebuie să crească cu presiunea. De fapt  $\Delta v^*/RT$ , reprezintă o mărime compusă la care participă reacțiile de inițiere, creștere și întrerupere. Pentru a clarifica modul în care influențează presiunea asupra vitezei totale de polimerizare, mărimea  $\Delta v^*$  trebuie separată în componente, corespunzătoare diferitelor etape ale procesului.

Monomerul a cărui polimerizare radicalică este în cea mai mare măsură influențată de presiune este etena gazoasă (fig. 78).

Procesul de polimerizare sub presiune prezintă un interes deosebit nu numai sub aspect științific, dar și pentru aplicații. Metoda polimerizării sub presiune a căpătat un caracter industrial, permițînd obținerea unor compuși, care pe altă cale se obțin destul de greu.

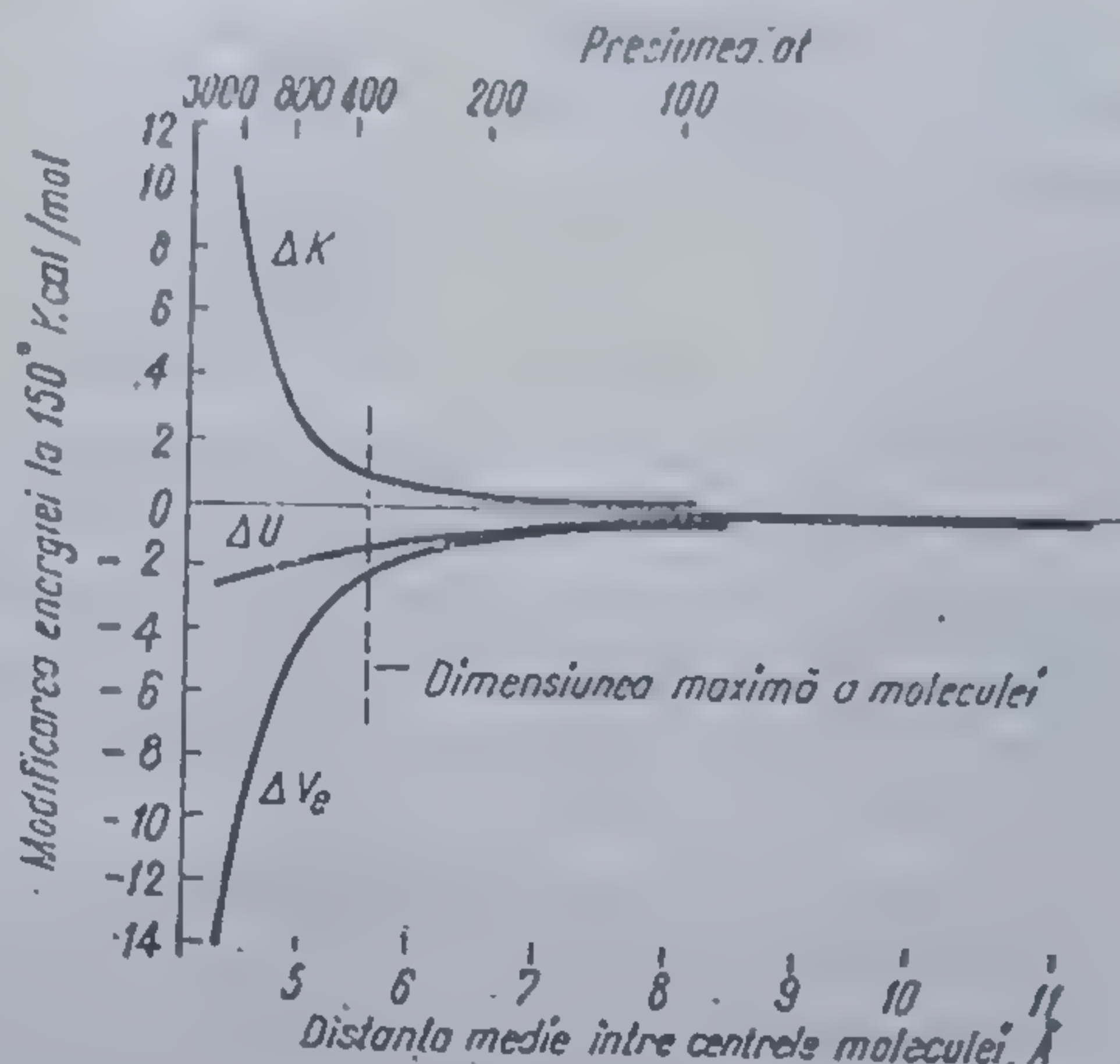


Fig. 77 Modificarea energiei în etenă sub influența comprimării la 150°C [514]:

$$\Delta K^* = 3\Delta p v - \Delta v; \Delta v_e^{**} = 2\Delta v - 3\Delta p v$$

\* Variația energiei cinetice;

\*\* Variația energiei potențiale

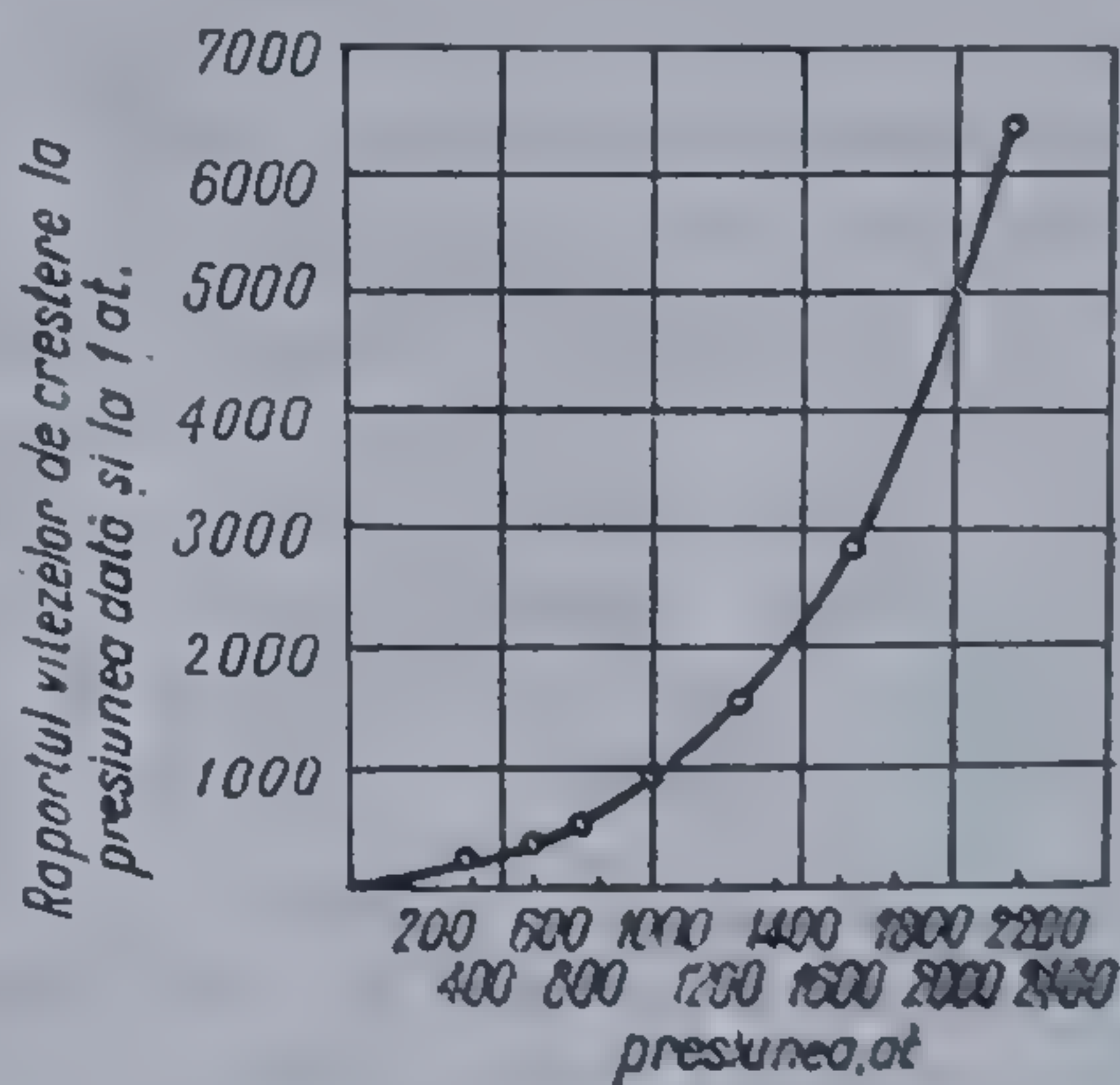


Fig. 78 Influența presiunii etenei asupra vitezei de creștere a lanțului [514]



Studii cu privire la accelerarea procesului de polimerizare prin utilizarea concomitentă a presiunii și temperaturii, au fost efectuate de un număr mare de cercetători [515—525]. Île au avut drept scop elucidarea modului în care se produce variația masei moleculare cu presiunea, (temperatura rămânând constantă), creșterea vitezei de polimerizare, influența diferitelor componente ale amestecului de reacție (inițiatori, inhibitori, etc.), comportarea monomerilor care în condiții normale nu polimerizează.

G. T a m m a n și A. P a p e [515] au studiat influența presiunii pînă la 3000 at, în intervalul de temperaturi 0—40°C, asupra vitezei de polimerizare a stirenului, izoprenului, acetatului de vinil, dimetilbutadienei, indenului. Influența presiunii este evidentă, polimerizarea încetînd la temperaturi mult mai joase.

Creșterea valorilor constantei vitezei de polimerizare s-a semnalat în cazul polimerizării stirenului [516—518] și  $\alpha$ -metilstirenului [519]. La cele mai mari presiuni experimentale, depășind 7000 at, utilizate la polimerizarea  $\alpha$  — metilstirenului s-a remarcat un efect de reducere a constantei vitezei de polimerizare, care s-ar putea explica fie prin influența crescîndă a vîscozității mediului, sau a separării de faze.

Ar fi de așteptat, ca sub influența presiunilor indicate să se producă o reducere simultană a vitezei de inițiere și a creșterii gradului de polimerizare. Totuși în reacția de polimerizare a stirenului F. M. M e r r e t și G. R. W. N o r r i s h [516] au găsit că la valori mari ale presiunii, gradul mediu de polimerizare, tinde către o anumită limită, efect atribuit intensificării în aceste condiții a reacțiilor de transfer.

Alte efecte ale presiunii, constante în polimerizarea radicalică sînt scăderea valorii exponenților inițiatorului de la 0,5 la 0,40 — 0,45, pusă pe seama intensificării la 4000 — 8000 at a reacției de întrerupere prin radicali primari [516—518]; modificarea vitezei de reacție a unor agenți de transfer și inhibare [518, 521]; în sfîrșit s-a urmărit efectul presiunii asupra temperaturii „de nivel maxim” găsindu-se o dependență liniară la 61°C și 1 atm și la 171°C și 6480 at în cazul  $\alpha$ -metilstirenului [517].

Efectul temperaturilor de „nivel maxim” sau „de plafon”. Încă înainte de 1938, R. D. S n o w și F. E. F r e y [526] au arătat că reacția de copolimerizare a alchenelor inferioare cu SO<sub>2</sub>, ar trebui să se limiteze la anumite valori ale temperaturii pe care ei le-au denumit „de plafon”. Acestea depind de natura chimică a olefinei și sînt independente de sistemele catalitice (pentru propilenă 87—89°C, 1-butenă 63—66°C, *i*-butilenă 4—5°C). În aceste condiții conversia nu este completă, ci se instaurează un echilibru determinat de concentrația monomerului ce depinde exclusiv de temperatură [527].

F. S. D a i n t o n și K. J. I v i n [528], au arătat că temperaturile „de plafon” și deviațiile de la comportarea cinetică normală a sistemelor de tip olefină—SO<sub>2</sub>, pot fi explicate pornind de la reacția de *depropagare*, care pentru un singur monomer poate fi exprimată prin:



[2—430]



Deoarece energia de activare a acestui proces este mai mare decât cea necesară propagării, reacția inversă devine mai importantă la temperaturi ridicate. Temperatura „de plafon” sau limită, reprezintă temperatura la care vitezele de propagare și depropagare sînt egale, iar viteza polimerizării este dată de:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R^\cdot][M] - k_d[R^\cdot] \quad [2-431]$$

unde  $k_d$  — constanta vitezei de depropagare, este nulă. Din ecuațiile caracterizînd cele două viteze, ce conțin constantele corespunzătoare rezultă:

$$T_e = \frac{E_2 - E_d}{\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_d^\ddagger + R \ln [M]} = \frac{\Delta H}{\Delta S_0 + R \ln [M]} \quad [2-432]$$

unde  $T_e$  — temperatura de plafon sau limită;  $\Delta S^\ddagger$  și  $E$ , respectiv entropiile și energiile de activare,  $\Delta S_0$  — variația entropiei standard în timpul polimerizării;  $\Delta H$  — căldura reacției de propagare.

Această relație termodinamică arată că temperatura limită este independentă de numărul și tipul centrilor activi, dar dependentă de natura și concentrația monomerului [528].

Atunci cînd temperatura de polimerizare tinde către temperatura „de plafon”, atît viteza cît și gradul de polimerizare scad către zero, iar concentrația monomerului, în echilibru cu cea a polimerului, crește. Aceste observații, permit estimarea temperaturilor limită, care în cazul monomerilor vinilici simpli, depășesc domeniul normal al temperaturilor de polimerizare. Temperaturile limită mici, se asociază de obicei cu călduri mici de polimerizare.  $\alpha$ -metilstirenul, pentru care căldura de polimerizare este de numai  $-9$  Kcal/mol, are o temperatură limită de aproximativ  $60^\circ\text{C}$  [519 — 521]. Aceasta este cauza, pentru care mult timp, s-a considerat că acest monomer este nepolimerizabil, el putînd fi de fapt polimerizat la temperaturi scăzute.

#### 2.5.7.7. Distribuția maselor moleculare în polimerizarea radicalică

În toate cazurile polimerizării radicalice, macroradicalii în creștere suferă o serie de reacții ce succed formarea lor și anume: propagare, transfer, întrerupere. Ordinea acestor reacții diferă și ca atare fiecare polimer se va caracteriza printr-o distribuție proprie a maselor moleculare. Distribuția momentană este determinată de cinetica reacției, de condițiile concrete de lucru.

O discuție detaliată a calcului distribuției teoretice, aplicabilă la polimerizarea vinilică, a fost efectuată de către C. H. Bamford și colab. [49, 450].



Dacă se consideră al  $n$ -lea moment al distribuției, polimerul  $Q_n$  poate fi reprezentat prin:

$$Q_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad [2-433]$$

unde  $[P_r]$  este concentrația moleculelor de polimer ce conțin  $r$  unități structurale. Gradele de polimerizare *mediu numeric* și *mediu gravimetric* sînt redată prin ecuațiile:

$$\bar{r} = \sum_r r [P_r] / \sum_r [P_r] = Q_1 / Q_0 \quad [2-434]$$

$$\bar{r}_w = \sum_r r^2 [P_r] / \sum_r r [P_r] = Q_2 / Q_1 \quad [2-435]$$

Ecuații similare se pot scrie și pentru alți termeni.

Luînd în considerare ecuațiile chimice care definesc starea staționară și presupunînd că fiecare macroradical suferă preferențial reacția de creștere și nu cea de transfer sau întrerupere, că terminarea lanțului cinetic într-un proces în care toate concentrațiile reactanților rămîn constante se produce prin disproporționare, transferul avînd loc către un singur substrat  $S$  (acesta fiind monomerul), se poate exprima probabilitatea  $\xi$  de forma:

$$\xi = k_2[M] / \{k_2[M] + k_{2ts}[S] + (v_1 k_{s_1})^{1/2}\} \quad [2-436]$$

în care  $[M]$  și  $[S]$  sînt concentrațiile monomerului și agentului de transfer. Se poate scrie că probabilitatea unui radical inițial de a se transforma într-un polimer cu  $r$  unități, este:

$$P_r = \xi(r-1)(1 - \xi) \quad [2-437]$$

Gradul de polimerizare mediu numeric este redat prin:

$$\bar{r} = G\bar{P}_n = \sum_{r=1}^{\infty} r P_r = 1 / (1 - \xi) \quad [2-438]$$

sau în funcție de constantele vitezelor de reacție:

$$\bar{r} = \{k_2[M] + k_{2ts}[S] + (v_1 k_{s_1})^{1/2}\} / \{k_{2ts}[S] + (v_1 k_{s_1})^{1/2}\} \quad [2-439]$$

care pentru lanțuri lungi, se reduce la:

$$\bar{r} = k_2[M] / \{k_{2ts}[S] + (v_1 k_{s_1})^{1/2}\} \quad [2-440]$$

Dacă o concentrație  $\Delta M$  a monomerului s-a transformat în polimer, concentrația în lanțuri de lungime  $r$  va fi dată de  $\Delta M P_r / r$  sau:

$$[P_r] = \Delta M \xi(r-1)(1 - \xi)^2 \quad [2-441]$$

Ecuația [2-441] descrie frecvența distribuției fracțiunii  $r$  în polimer, deci permite determinarea numărului de macromolecule caracterizate prin aceeași lungime.



Fracțiunea în greutate a polimerului  $w_r$ , constituită din molecule caracterizate printr-o mărime dată, se poate exprima prin relația :

$$w_r = r[P_r]/\Delta M = r\xi(r-1)(1-\xi)^2 \quad [2-442]$$

În acest caz calculăm gradul de polimerizare gravimetric prin:

$$\bar{r}_w = \bar{G}P_w = (1 + \xi)/(1 - \xi) \quad [2-443]$$

La macromoleculele cu grad de polimerizare mare  $\xi$  se apropie de unitate și printr-o bună aproximație se obține ecuația :

$$\bar{r}_w = 2/(1 - \xi) = 2\bar{r} \quad [2-444]$$

sau

$$\bar{G}P_w = 2\bar{G}P_n \quad [2-445]$$

O caracteristică a acestui tip de distribuție este că  $[P_r]$  scade monoton, în timp ce  $r$  crește întrucât  $\xi$  are o valoare mai mică decât unitatea. În consecință, lanțurile scurte vor fi predominante. Acestea însă prezintă o influență neglijabilă asupra greutateii fracțiunii care crește în funcție de  $r$  atingând un maximum în apropiere de  $\bar{r}$ , după care scade pe măsura creșterii lui  $\bar{r}$ , prezentînd un punct de inflexiune în apropiere de  $\bar{r}_w$  (fig. 79, 80).

Acest tip de distribuție, poartă denumirea de *distribuție de cea mai mare probabilitate* și are numeroase aplicații.

Aceleași rezultate se obțin și prin aplicarea unui mod de tratare mai general cînd întreruperea poate decurge și prin combinare, iar concentrația monomerului poate varia în timpul reacției [450, 529].

Plecînd de la o schemă cinetică care include atît transferul către monomer cît și pentru un alt substrat S (constantele de viteză corespunzătoare fiind:  $k_{2lm}$  și  $k_{2ls}$ ), iar întreruperea decurgînd atît prin disproporționare cît și prin combinare, concentrația tuturor reactanților fiind menținută constantă, se poate scrie ecuația generală care dă distribuția maselor moleculare:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_2 M} (1 - \xi)^{2(r-1)} k_{2ls}[S] + k_{2lm}[M] + \left( \frac{v_1}{k_{21} + k_{22}} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left[ \frac{(r-1)k_{21}(k_{2ls}[S] + k_{2lm}[M]) + \{(k_{21} + k_{22})^{1/2} + k_{21}\}}{2k_2[M]} \right] \quad [2-446]$$

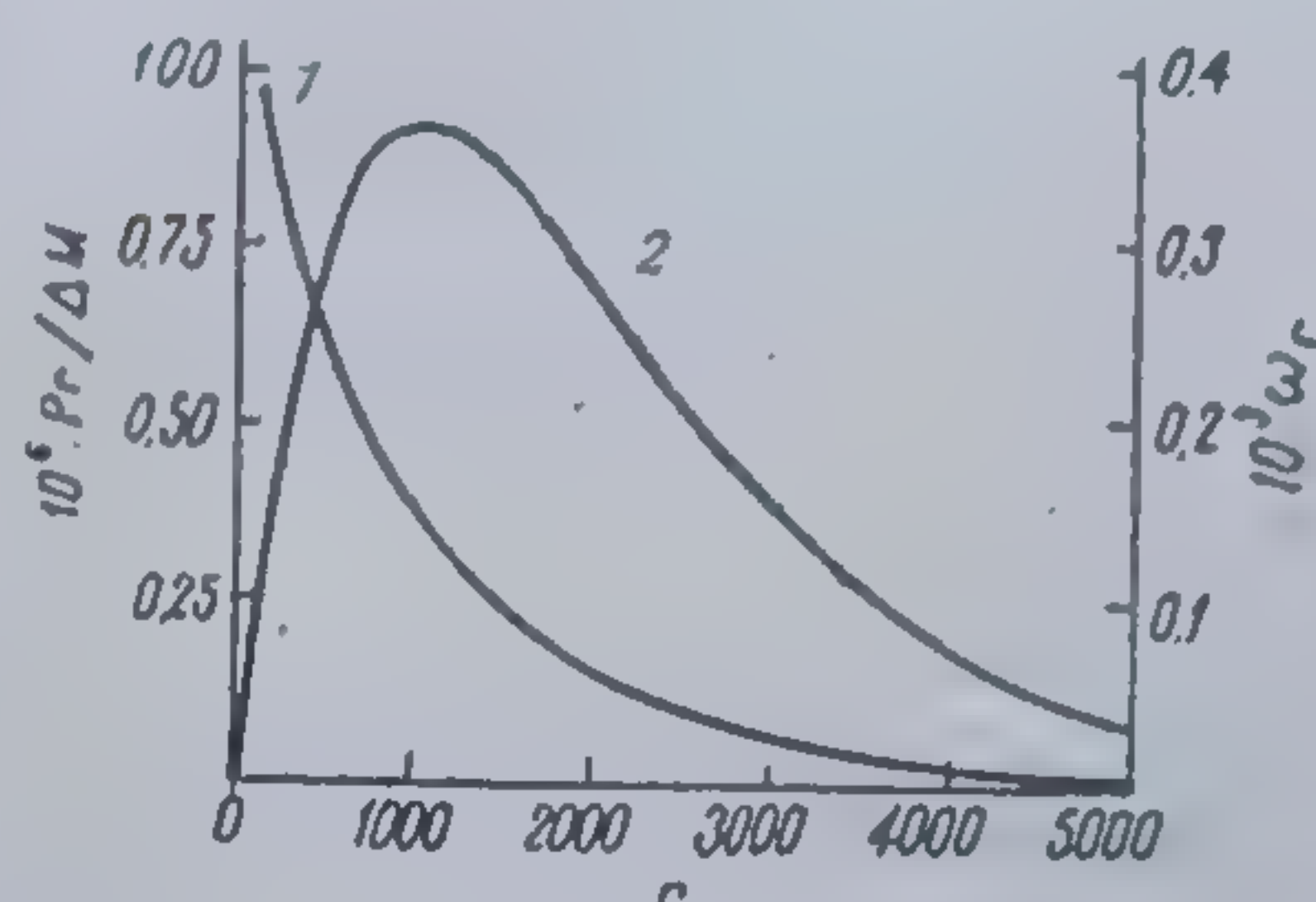


Fig. 79 Distribuția numerică și gravimetrică în cazul polimerizării la concentrație constantă a monomerului și inițiere prin monoradicali; întreruperea prin disproporționare; calculată cu ecuațiile [2-444] și [2-445], considerînd că  $\bar{r} = 1000$ ; 1) distribuție numerică; 2) gravimetrică [450]

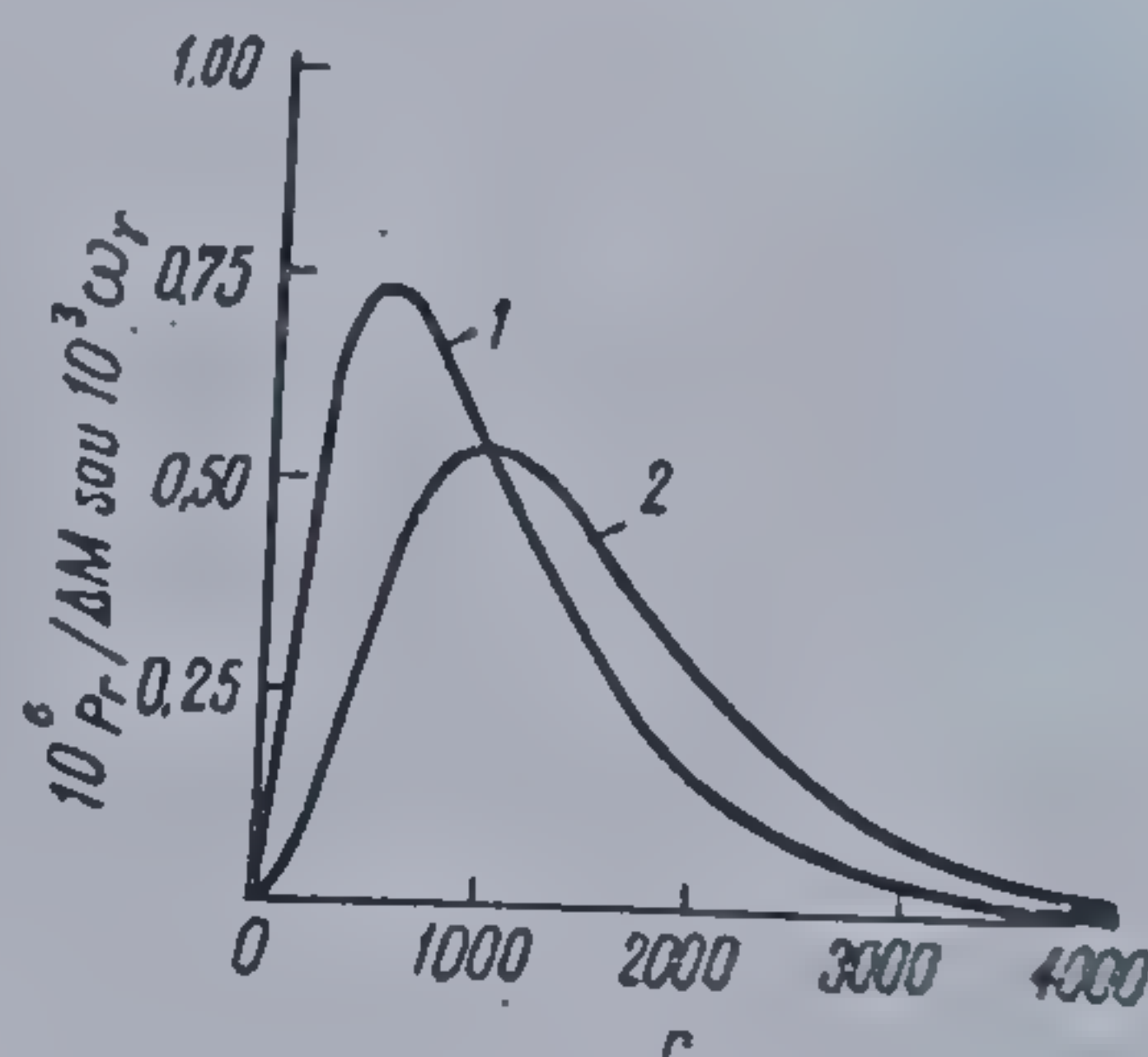


Fig. 80 Distribuția numerică și gravimetrică în cazul polimerizării la concentrație constantă a monomerului și inițiere prin biradicali; întrerupere prin disproporționare; transferul de lanț lipsește; pentru  $\bar{r} = 1000$  [450]



Atunci când întreruperea decurge numai prin disproporționare această ecuație se reduce la [2—447], iar în cazul exclusiv al combinării devine:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_p M} \left[ (1 + \xi)^{\xi(r-1)} [k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (r-1)(v_1 k_{31})^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \frac{\{k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (v_1 k_{31})^{1/2}\}}{2k_p[M]} \right] \quad [2-447]$$

Momentele distribuției pot fi calculate. Când reacția de transfer de lanț către monomer sau S lipsește, ecuația [2—447] devine:

$$\bar{r}_w = 1,5\bar{r} \quad [2-448]$$

când macromoleculele sînt suficient de lungi se poate scrie:

$$[P_r] = \frac{4\Delta M}{\bar{r}^3} = re^{-2r/\bar{r}} \quad [2-449]$$

Din compararea ecuațiilor [2—445] și [2—448] rezultă că distribuția obținută atunci când întreruperea decurge prin combinare este mai restrînsă decît cea de cea mai mare probabilitate. Introducerea procesului de transfer, când întreruperea decurge prin combinare, determină o lărgire a distribuției. Moleculele de polimer formate, urmare a transferului, prezintă distribuția cea mai probabilă, în timp ce cele obținute prin întrerupere bimoleculară, se caracterizează printr-o distribuție mai restrînsă. Distribuția totală este dată de suma acestor două tipuri de distribuție.

În concluzie se poate spune că deși rezultă expresii complicate pentru calculul distribuției moleculare, ea poate fi totuși obținută pentru cazurile cele mai diferite — când întreruperea apare fie prin combinare, fie prin disproporționare, când concentrația monomerului variază, sau când viteza inițierii este de ordinul doi [450]. Eventuale schimbări în concentrația reactanților, produc modificarea factorului  $\xi$ .

În consecință, distribuția rezultată va reprezenta suprapunerea unei serii de distribuții instantanee, fiind mai largă decît cea corespunzătoare unei singure valori a lui  $\xi$ .

C. H. B a m f o r d [530], a putut calcula distribuția caracteristică unui proces bazat pe utilizarea rapidă a inițiatorului, întreruperea avînd loc atît prin combinare, cît și prin disproporționare, în prezența sau absența unei reacții de transfer. El a determinat factorii de corecție ce permit calculul valorilor  $k_2/k_3^{1/2}$  din media vitezei de polimerizare și a masei moleculare medii a polimerului astfel obținut.

#### 2.5.7.8. Cinetica polimerizării la grade mari de conversie [70, 531, 532]

Polimerizarea la grade mari de conversie nu reprezintă o excepție a polimerizării radicalice înlanțuite, totuși formarea polimerului în acest caz decurge în condiții specifice: mediul în care apar catenele macromolecu-



lare este caracterizat prin vîscozitate avansată, prin concentrații mari în polimer. Pe măsura desfășurării procesului, vîscozitatea masei monomer-polimer variază puternic.

Particularitățile polimerizării la grade mari de conversie privesc în principal faptul că cerințele regimului staționar nu pot fi îndeplinite; mai mult în numeroase cazuri, polimerizarea în medii extrem de vîscoase nu atinge nici cel puțin starea pseudostaționară. Din acest motiv, teoria generală a polimerizării radicalice, întemeiată pentru reacții ce decurg cu grade mici de transformare, nu este valabilă pentru polimerizarea cu conversii mari.

Conform teoriei generale, viteza de polimerizare este de ordinul I, în raport cu monomerul, ceea ce înseamnă că această mărime se anihilează pe măsura trecerii monomerului în polimer. Totuși în numeroase cazuri viteza de polimerizare nu numai că nu se micșorează pe măsura creșterii conversiei, ci dimpotrivă. Acest fenomen, a fost inițial explicat de către R. N o r r i s h, prin controlul reacției de întrerupere, efectuat de către procesul de difuzie, [533, 534].

Descrierea cinetică a acestui tip de polimerizare cunoaște mari dificultăți întrucît toți parametrii pot deveni variabili. În genere se consideră, că pînă la grade de transformare, ce permit instaurarea regimului staționar, polimerizarea la grade mari de conversie poate fi descrisă cantitativ, luînd în considerare variația parametrilor cinetici. Pentru conversii la care staționaritatea sau pseudostaționaritatea nu se mai respectă se pot efectua doar calcule orientative.

În condițiile polimerizării cu grade mari de conversie, simplificările propuse pentru gradele mici de transformare, nu mai sînt valabile, și în acest caz se pot face doar prezumții ce permit obținerea unor informații cinetice importante privind polimerizarea.

În medii vîscoase, rolul proceselor de difuzie crește foarte mult și acestea pot limita nu numai reacțiile de întrerupere și inițiere, dar și alte acte elementare.

**Efectul de gel:** Încă în jurul anului 1930, s-a remarcat că polimerizarea în masă a anumitor monomeri vinilici, este caracterizată prin scăderea puternică a vitezei de reacție pe anumite stadii de transformare a monomerului în polimer, care ulterior a fost intens cercetat [70], [288], [333], [450], [466], [506], [533], [534], [535—543]. Acest fenomen a fost clarificat de către E. T r o m m s d o r f f și a primit denumirea de „*efect de gel*” sau „*efect Trommsdorff*”. S-a dovedit, că forma curbelor cinetice ale polimerizării însoțită de autoaccelerare este determinată de natura monomerului, concentrația inițiatorului și în genere de condițiile în care se desfășoară procesul.

Primele încercări de a elucidă acest efect plecau de la ipoteza neizotermicității procesului, presupunînd că pe măsura avansării polimerizării, căldura degajată încălzește masa monomer-polimer. [534, 539]. Apoi s-a enunțat ideea că autoaccelerarea este un rezultat al limitării vitezei reacției de întrerupere,  $k_3$  [539]. S-a arătat astfel, că ridicarea concentrației inițiatorului în cazul polimerizării metacrilatului de metil, deplasează începutul



autoaccelerării, în domeniul gradelor mari de conversie. Un efect analog produce și creșterea temperaturii. Deoarece, atât mărirea concentrației inițiatorului, cât și ridicarea temperaturii, favorizează diminuarea masei moleculare a polimerului și respectiv a viscozității mediului, rezultă că modificarea constantei  $k_3$  este legată de creșterea viscozității. În adevăr, s-a putut dovedi că în sistemele caracterizate prin viscozități reduse efectul de autoaccelerare este minim, iar valoarea maselor moleculare crește prin creșterea viscozității [534, 543]. G. V. Schulz și G. Karbott, cercetînd polimerizarea metacrilatului de metil în prezența peroxidului de benzoil, în condițiile modificării concentrației inițiatorului arată că viteza maximă de reacție în faza în care se manifestă „efectul de gel” este proporțională cu viteza inițială.

E. Trommsdorff și colab. [541] demonstrează că introducerea poli(metacrilatului de metil) în monomer, favorizează apariția autoaccelerării chiar în primele momente ale reacției. De asemenea, ei spun că, în condițiile răcirii brusce a sistemului la  $-20^\circ\text{C}$  în fază de gel și reîncălzirii sale la temperatura de polimerizare, viteza de reacție redevine egală cu cea de la care s-a plecat — concluzie, ce reprezintă o nouă contribuție la teoria generală a efectului de gel.

Pe de altă parte, se știe, că viteza reacției de polimerizare este determinată de fapt, de viteza reacției de creștere, care la rîndul său suferă modificări în condițiile variației viscozității mediului. Considerînd însă că dimensiunile moleculelor de monomer sînt mici în comparație cu ale macroradicalilor ce participă la întreruperea lanțului, se poate admite, că în domeniul conversiilor mici, constanta  $k_2$  nu se modifică prin creșterea gradului de conversie, deci modificarea lui  $k_3$  devine importantă abia la valori de 50—70% ale acestei mărimi.

Influența efectului de gel asupra polimerizării cîtorva monomeri rezultă din tabela 102.

Tabela 102

Efectul de gel în polimerizarea cîtorva monomeri [531]

| Monomerul           | Temperatura<br>$^\circ\text{C}$ | Punctul de<br>autoaccelerare<br>% | $\frac{k_{235\%}}{k_{20\%}}$ | $\frac{k_{335\%}}{k_{30\%}}$ | Gradul de poli-<br>merizare inițial<br>GP |
|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| Acetat de vinil     | 25                              | >40                               | —                            | —                            | 2400                                      |
| Stiren              | 50                              | 30                                | 0,67                         | 0,075                        | 4000                                      |
| Metacrilat de metil | 30                              | 15                                | 1,12                         | 0,0066                       | 5000                                      |
| Acrilat de metil    | 30                              | 0                                 | —                            | —                            | 10000                                     |

#### 2.5.7.9. Reacțiile elementare ale polimerizării la grade mari de conversie

**Reacția de creștere și întrerupere a lanțului.** La grade mari de transformare viteza de polimerizare a unui monomer oarecare, va depinde nu numai de viteza de inițiere și concentrația monomerului, ci și de cea a polimerului format, deci de viscozitatea mediului.



Influența factorilor chimici și de difuzie se explică în felul următor: numărul ciocnirilor a două molecule, în mediu lichid, este dat de ecuația:

$$N = 4\pi D_{AB} R_{AB} \quad [2-450]$$

în care:  $N$  - numărul întâlnirilor a două molecule în mediu lichid;  $R_{AB}$  - suma razelor celor două molecule A și B;  $D_{AB}$  - suma coeficienților de difuzie. Dacă se consideră  $R_{AB} = 5 \cdot 10^{-8}$  cm, se obține, pentru constanta vitezei în cazul cineticii controlate de difuzie, valoarea:

$$k_{dif} \cong 4 \cdot 10^{14} D_{AB} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s} \quad [2-451]$$

Pentru micromoleculele organice  $D_{AB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectiv  $k_{dif} \cong 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Aproape toate reacțiile compușilor micromoleculari, se caracterizează prin valori mult mai mici ale constantei de viteză; vitezele acestui tip de reacții nu sînt limitate de procesul de difuzie, ci determinate de valoarea energiei de activare, respectiv a exponentului său.

În cazul reacției de creștere, la grade mici de conversie valoarea  $D$  din formula [2-451] este egală cu coeficientul de difuzie al monomerului, deci  $D \cong 10^{-5}$ , iar  $k_{dif} \cong 10^9$ . Astfel constantele vitezei de creștere prezintă valori de ordinul  $10-10^3$ , ceea ce înseamnă că nu va fi influențată de viteza de difuzie.

Pentru reacția macroradicalilor, efectuată în scopul întreruperii, în același domeniu al conversiilor mici  $D \cong 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectiv  $k_{dif} \cong 10^7$ . Este de așteptat ca reducerea relativ mică a coeficientului de difuzie (creșterea vîscozității mediului), să influențeze constanta vitezei de întrerupere în sensul micșorării sale.

În tabela 103 se redau constantele de viteză ale cîtorva tipuri de reacții însoțite de procese de difuzie.

Tabela 103

Compararea cîtorva reacții organice în care sînt prezente procese de difuzie [70]

| Tipul reacției                | Constanta vitezei<br>$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $D$<br>$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Procesul de difuzie                              |
|-------------------------------|---|--|--|
| Reacții între radicali        | $10^9$  | $10^{-5}$                                | Zahăr în apă                                     |
|                               | $10^7$  | $10^{-7}$                                | Macromolecule în soluții diluate                 |
|                               | $10^5$  | $10^{-9}$                                | Molecule mici în geluri concentrate              |
| Radical + moleculă nesaturată | $10^3$  | $10^{-11}$                               | Macromolecule în soluții concentrate și topituri |
| Radical + moleculă saturată   | $10^{-1}$   | $10^{-13}$                               | —  |
| Reacții organice obișnuite    | $10^{-3}$   | $10^{-17}$                               | Diferite corpuri solide și sticloase             |



Pentru ca reacțiile de creștere să fie limitate de difuzie, este necesară scăderea coeficientului de difuzie până la  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  deci creșterea viscozității mediului, care va trebui, pe măsura scăderii gradului de transformare, să influențeze pregnant constanta vitezei de întrerupere mult înainte de a produce modificarea corespunzătoare a constantelor de creștere și transfer.

O tratare cinetică cantitativă a polimerizării la grade mari de conversie a fost efectuată de către G. N. Burnett și colab. [544—547]. Ei admit că viteza creșterii numărului de macroradicali, este proporțională cu concentrația polimerului format, începând de la o anumită valoare a gradului de conversie. Deci:

$$\frac{d[R\cdot]}{dx} = C_1(x - x_1) \quad [2-452]$$

în care:  $C_1$ - o constantă;  $x$ - gradul de transformare a monomerului în polimer;  $x_1$ - gradul critic de transformare, depinzând de masa moleculară a polimerului format în stadiile incipiente ale procesului de polimerizare.

Prin integrare se obține:

$$[R\cdot] - [R\cdot]_0 = \frac{1}{2} C_1(x - x_1)^2 \quad [2-453]$$

unde  $[R\cdot]_0$  valoarea  $[R\cdot]$  la  $x = x_1$ . Ecuația [2-453]; poate fi transcrisă sub forma:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 \quad [2-454]$$

în care  $C_1 = 1/2 C_1(k_3/k_1)^{1/2}$ ;  $v_1$ - viteza de inițiere ( $v_1 = k_3[R\cdot]^2$ ). Admițând că valoarea concentrației monomerului în apropierea macroradicalilor, este constantă, în locul ecuației [2-454] se poate scrie expresia:

$$(v_x/v_0 - 1)^{1/2} = C_1^{1/2}(x - x_1) \quad [2-455]$$

în care  $v_x$ - viteza polimerizării la gradul de transformare  $x$ ;  $v_0$ - viteza inițială a polimerizării.

Din ecuația [2-455] rezultă, că în faza autoaccelerării trebuie să existe o dependență liniară între  $(v_x/v_0 - 1)^{1/2}$  și  $x$ , tăietura drepte pe abscisă reprezentând  $x_1$ , iar panta sa corespunde valorii  $C_1^{1/2}$ . Ecuația [2-455] este valabilă numai pentru intervale limitate ale gradelor de conversie. La valori foarte mari ale acestora (50—60%) macroradicalii, devin inaccesibili moleculelor de monomer și din punct de vedere cinetic ei dispar. În acest caz este justificată ecuația:

$$\frac{[R\cdot]}{[R\cdot]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 - C_2(x - x_2)^2 \quad [2-456]$$

unde  $x_2$ - a doua valoare critică a gradului de conversie.

Ecuația precedentă poate fi trecută sub forma:

$$[1 + C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^2 = C_2^{1/2}(x - x_2) \quad [2-457]$$



Rezultă, că trebuie să existe o dependență liniară între  $[1 - C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^{1/2}$  și  $x$ .

Presupunând că valoarea concentrației radicalilor este proporțională cu cantitatea de monomer consumată de la începerea autoaccelerării, este corectă expresia :

$$[R\cdot] = C(x - b) \quad [2-458]$$

unde  $C$ —constantă ;  $x$ —gradul de transformare a monomerului ;  $b$ —gradul de transformare la care începe autoaccelerarea. Exprimînd concentrația monomerului în funcție de gradul de transformare critic  $a$ , se poate scrie :

$$[M] = (a - x) \quad (x < a) \quad [2-459]$$

de unde

$$dx/dt = k_2 C [(x - b)/(a - x)] \quad [2-460]$$

această relație se obține înlocuind egalitățile [2-458] și [2-459] în expresia vitezei de reacție. Integrarea sa conduce la :

$$[1/(a - b)] \ln[(x - b)/(a - x)] = k_2 C t + \alpha \quad [2-461]$$

unde  $\alpha$ —o constantă. Din ecuația [2-461] rezultă necesitatea dependenței liniare a  $[2,3/(a - b)] \log[(x - b)/(a - x)]$ , de durată.

Discuția prezentată, are însă un aspect calitativ, fiind bazată pe presupuneri empirice. Dacă se ia însă în considerare posibilitatea măsurării tuturor parametrilor cinetici ai polimerizării în medii vîscoase, apare perspectiva descrierii cantitative a polimerizării la grade mari de conversie.

Pînă în prezent, majoritatea studiilor efectuate în acest domeniu, neglijează o serie de factori, cum ar fi natura inițiatorului, modificarea vitezei de inițiere, sau a volumului sistemului de reacție, în timpul polimerizării, în măsură să producă creșterea vîscozității mediului.

În literatura de specialitate se cunosc date cu privire la constantele vitezei de creștere și întrerupere a lanțului (sau valori ale raportului  $k_2/k_3$ ) pentru unii monomeri, a căror polimerizare s-a condus la grade mari de conversie (tabelele 104, 105). În figura 81 este reprezentată dependența vitezei de

Tabela 104

Dependența constantelor cinetice ale polimerizării acetatului de vinil de gradul de conversie, la temperatura de 25°C, fotoinițiator dinitrilul acidului 1,1' azodiciclohexilcarbonic [70].

| Gradul de conversie<br>al polimerizării<br>% | $k_2$<br>l.mol <sup>-1</sup> s | $k_2 \cdot 10^4$<br>l.mol <sup>-1</sup> s | $k_2/k_3^{1/2}$ | $E_a$<br>Kcal/mol | $E_a$<br>Kcal/mol |
|--|--------------------------------|---|-----------------|-------------------|-------------------|
| 4  | 860                            | 240,0                                     | 0,175           | 4,2               | 1,0               |
| 23   | 990                            | 126,0                                     | 0,28            | 4,2               | 1,0               |
| 46   | 1070                           | 90,0                                      | 0,36            | 3,6               | 3,4               |
| 57   | 238                            | 6,7                                       | 0,29            | 8,6               | 11,8              |
| 65   | 30                             | 1,15                                      | 0,09            | 11,4              | 13,0              |



Tabela 105

Dependența constantelor cinetice ale polymerizării metacrilatului de metil la 32°C, fotosensibilizată de diinitrilul acidului 1,1'azodiciclohexilcarbonic [531]

| Gradul de conversie al polymerizării % | Viteza %/h | Durata de existență a macroradicalilor s | $k_1/k_2 \cdot 10^4$ | $k_2$<br>$1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $k_1$<br>$1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|--|------------|--|----------------------|--|--|
| 0                                      | 4,6        | 1,5                                      | 1,9                  | 1,6  | $5,7 \cdot 10^6$                                 |
| 15                                     | 5,8        | 3,0                                      | 4,9                  | 69   | $1,4 \cdot 10^6$                                 |
| 25                                     | 16,7       | 6,0                                      | 27,5                 | 90   | $3,5 \cdot 10^6$                                 |
| 35                                     | 33,0       | 12,0                                     | 110                  | 96   | $8,8 \cdot 10^4$                                 |

polimerizare de durata medie de existență a macroradicalilor, în timpul polymerizării, de gradul de transformare, iar în figura 82 relația dintre viteza de polymerizare și gradul de conversie, la diferite temperaturi.

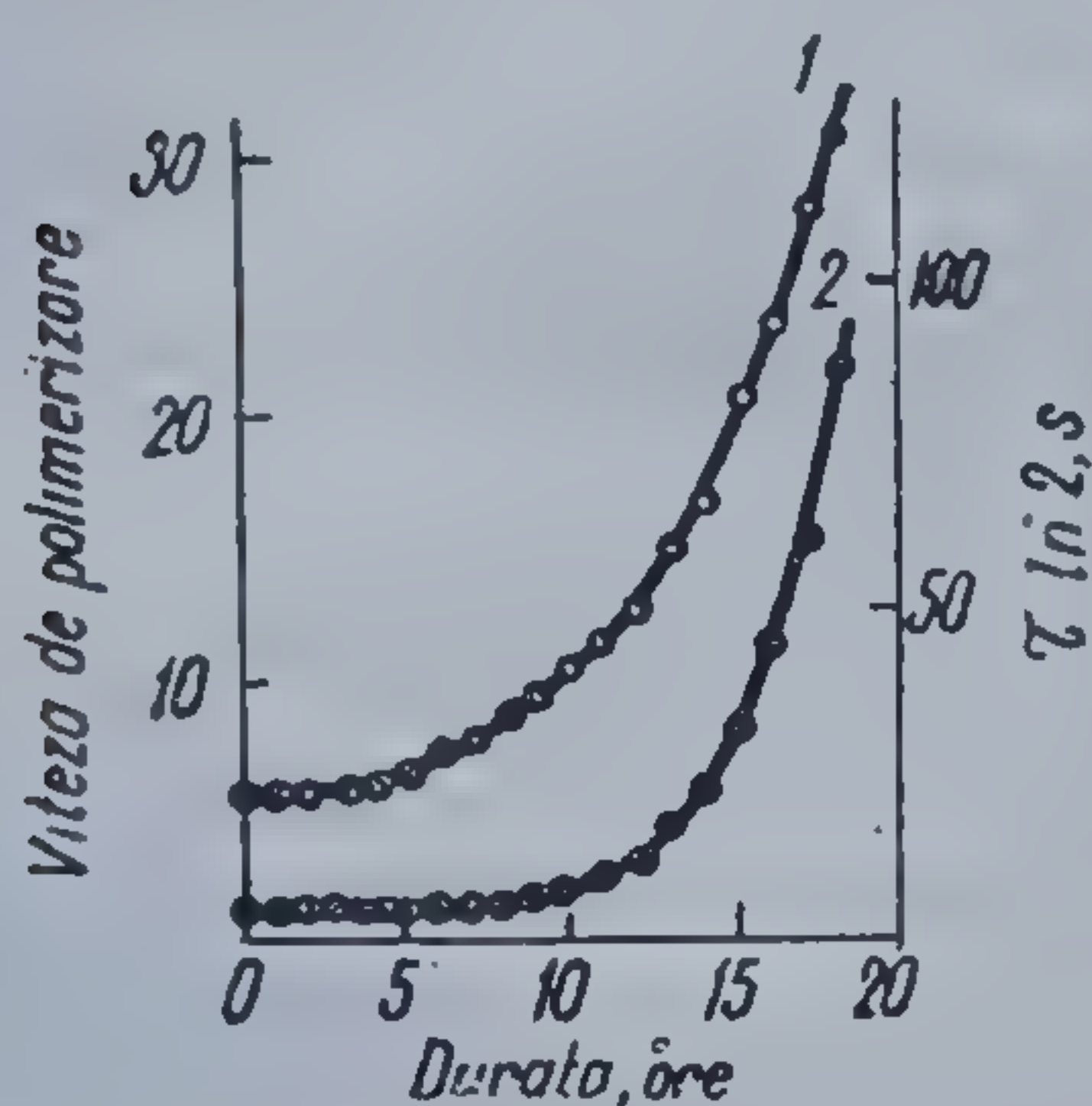


Fig. 81 Dependența vitezei de polymerizare (1) și a timpului de existență a radicalilor (2) de durata de polymerizare [70]

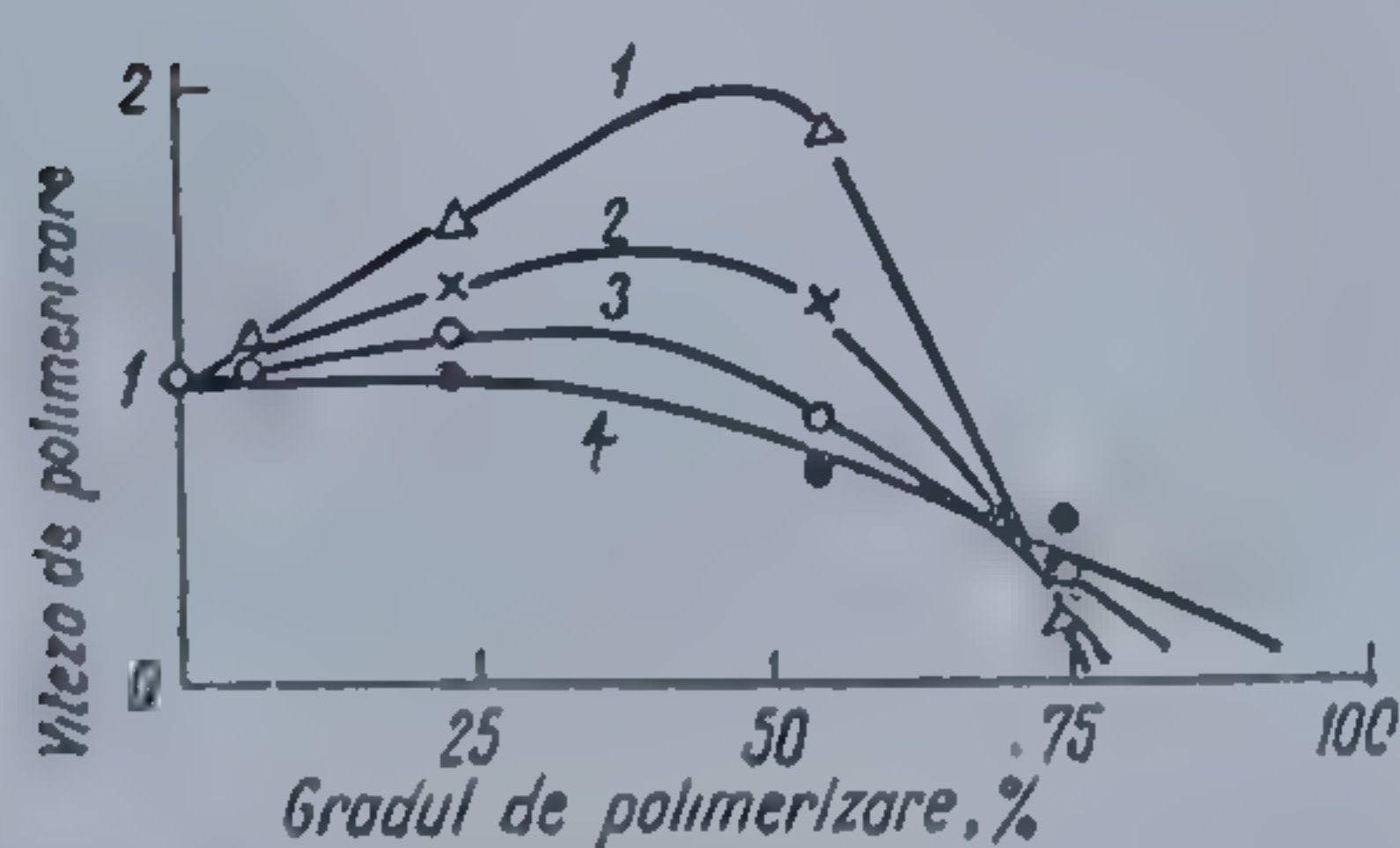


Fig. 82 Dependența vitezei de polymerizare a acetatului de vinil de temperatură și gradul de transformare: 1—la 0°C; 2—25°C; 3—50°C; 4—75°C [70]

Actualmente, se poate considera dovedit faptul că particularitățile polymerizării la grade mari de conversie depind nu numai de modificarea constantelor vitezei de întrerupere, dar și de alți parametri cinetici cum ar fi: constantele vitezei de creștere, de inițiere, concentrația macroradicalilor. S-a stabilit de asemenea că întreruperea lanțului la acest tip de polymerizare, pentru mulți monomeri decurge în domeniul difuziei chiar la grade inițiale ale conver-siei (548, 549).

**Reacția de transfer de lanț și inhibare.** Teoria generală a efectului de gel, nu ia în considerare influența reacțiilor de transfer de lanț la grade mari de transformare, iar în literatura de specialitate există deocamdată puține date în legătură cu această problemă [550—552].

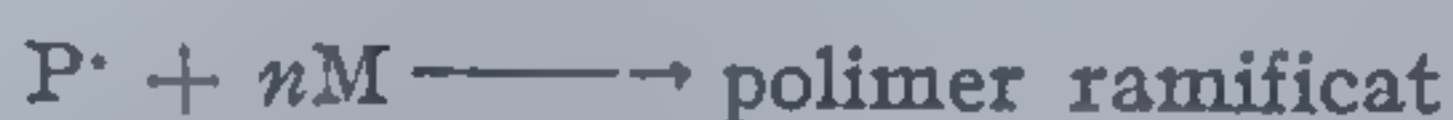
Pe măsura creșterii gradului de transformare a monomerului în polymer, rolul reacției de transfer de lanț prin intermediul macromoleculei sporește considerabil. Evident acest fenomen este legat de mărirea concentrației polymerului în sistem. În afară de aceasta, se constată că valoarea constantei de transfer de lanț, prin intermediul moleculei de polymer, depinde de gradul de polymerizare, determinat la rîndul său de conversie. G. V. Schulz



și alți autori [70, 553, 554] au arătat că valoarea constantei de transfer de lanț prin intermediul polimerului, în cazul polimerizării metacrilatului de metil depinde sensibil de masa moleculară a polimerului: ea scade, pe măsura creșterii acesteia. Fenomenul este determinat în mare măsură de transferul de lanț prin intermediul grupelor finale rezultate prin disproporționare și nu prin grupele aparținând inițiatorului. O dovadă în acest sens este că valoarea constantei de transfer prin intermediul polimerului nu depinde de natura inițiatorului. Constantele de transfer prin intermediul grupelor interne și finale sînt:

$$\left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr. \text{ int.}} = 2,2 \cdot 10^{-6}; \left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr. \text{ finale}} = 0,10$$

S-a dovedit de asemenea, că gradul de polimerizare, la conversii mari este mai ridicat decît rezultă din valoarea vitezei de reacție, ceea ce se explică, dacă admitem că pe măsura creșterii gradului de transformare, greutatea specifică a reacției de transfer de lanț, avînd la bază ineracțiunea radicalilor primari cu macromoleculele, devine mai mare:



Reacția de transfer prin intermediul moleculei de polimer, conduce la formarea unui macroradical, conținînd valența liberă la unul dintre atomii de carbon. Adiția moleculei de monomer la acest centru are ca rezultat obținerea polimerilor ramificați a căror masă moleculară este mai mare decît cea dedusă din relațiile valabile în cinetica pentru gradele mici de conversie.

Viteza reacției de transfer prin intermediul moleculelor de polimer  $v_{2tp}$ , este egală cu viteza formării catenelor laterale, fiind dată de ecuația:

$$v_{2tp} = k_{2tp} nc \quad [2-456]$$

unde:  $n$  — concentrația în radicali;  $c$  — concentrația în macromolecule;  $k_{2tp}$  — constanta vitezei de transfer prin intermediul polimerului.

Reacția de transfer, nu influențează lanțul cinetic  $v$ . De aceea dacă întreruperea catenelor macromoleculare are loc în principal prin interacțiunea reciprocă a macroradicalilor, lungimea medie a acestora din urmă, fixați ca ramificații la catena principală, reprezintă jumătate din lungimea lanțului cinetic  $v/2$ . Dacă întreruperea se realizează prin disproporționare lungimea este  $1/2v$  iar prin combinare  $1,5v$ . Lungimea lanțului macromoleculelor neramificate formate în aceste condiții, reprezintă respectiv  $v$  și  $2v$ . Deci lungimea ramificațiilor este jumătate din cea a macromoleculelor liniare formate în aceleași condiții prin disproporționare.

Reținem în continuare cîteva particularități ale reacției de inhibare ce decurge în condițiile polimerizării la grade mari de conversie. Deși cercetării proceselor de inhibare ale polimerizării radicalice înlănțuite îi sînt consacrate numeroase studii, teoria inhibării mai prezintă unele laturi mai puțin



cercetate, una dintre ele privind și desfășurarea reacției în condițiile polimerizării la grade mari de conversie.

Atunci când inhibarea se desfășoară în medii înalt vâscoase, schema cinetică valabilă la grade mici de conversie poate fi simplificată, întrucât în acest caz unele reacții elementare sunt controlate de procesele de difuzie. În același timp, în prezența inhibitorilor slabi, transformarea macroradicalilor în produse inactive, în domeniul difuziei, poate fi observată abia la conversii apropiate de 100%.

Cercetarea inhibitorilor cu mică eficacitate ( $k_{2i} < 10^{-11} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ ) arată că, practic aceștia nu se consumă în timpul polimerizării, ceea ce rezultă din ecuația variației consumului de monomer în timpul inhibării:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = 1 - \left( \frac{[I]}{[I]_0} \right) k_2/k_{2i} \quad [2-457]$$

unde  $\Delta[M]$ - variația concentrației monomerului la un anume moment al inhibării;  $[M]_0$ - concentrația inițială a monomerului;  $[I]$  și  $[I]_0$  respectiv concentrația la un moment dat și inițială a inhibitorului;  $k_2$  și  $k_{2i}$  respectiv constantele de creștere și inhibare.

Studiul polimerizării la grade mari de conversie a arătat [531], că în prezența inhibitorilor cu slabă eficacitate, este justificată în anumite condiții, neglijarea întreruperii prin interacțiunea macroradicalilor. O serie de inhibitori slabi favorizează un proces de întrerupere, de tipul:



cu o viteză mai mare decât cea după care decurge interacțiunea bimoleculară a radicalilor:



considerînd că în absența inhibitorului întreruperea decurge prin intermediul macroradicalilor, se poate scrie:

$$\frac{v_3}{v_{2i}} = \frac{k_{2i}[I]}{k_3^{1/2} \cdot v_1^{1/2}} \quad [2-458]$$

de unde rezultă că efectul inhibării este direct proporțional cu concentrația inhibitorului. Din ecuația [2-458] se vede că întrucât  $k_3$  scade cu conversia,  $v_3/v_{2i}$  crește odată cu creșterea gradului de transformare. Deoarece la conversii mari variază nu numai  $v_3$  dar și  $v_1$ , valoarea  $v_3/v_{2i}$  crește și mai mult.

Urmărind dependența  $k_{2i}$  și  $k_3$  de temperatură, pentru cazul fotoinițierii, se observă că variația  $v_3/v_{2i}$  cu temperatura este determinată de valoarea  $(1/2 E_3 - E_{2i})$ . Întrucât  $E > 1/2 E_3$ ,  $v_3/v_{2i}$  trebuie să crească cu temperatura.

În figura 83 este redată dependența raportului vitezei de polimerizare și a celei inițiale, de conversie, de unde rezultă că în prezența unui inhibitor slab, eficacitatea inhibării crește cu conversia.



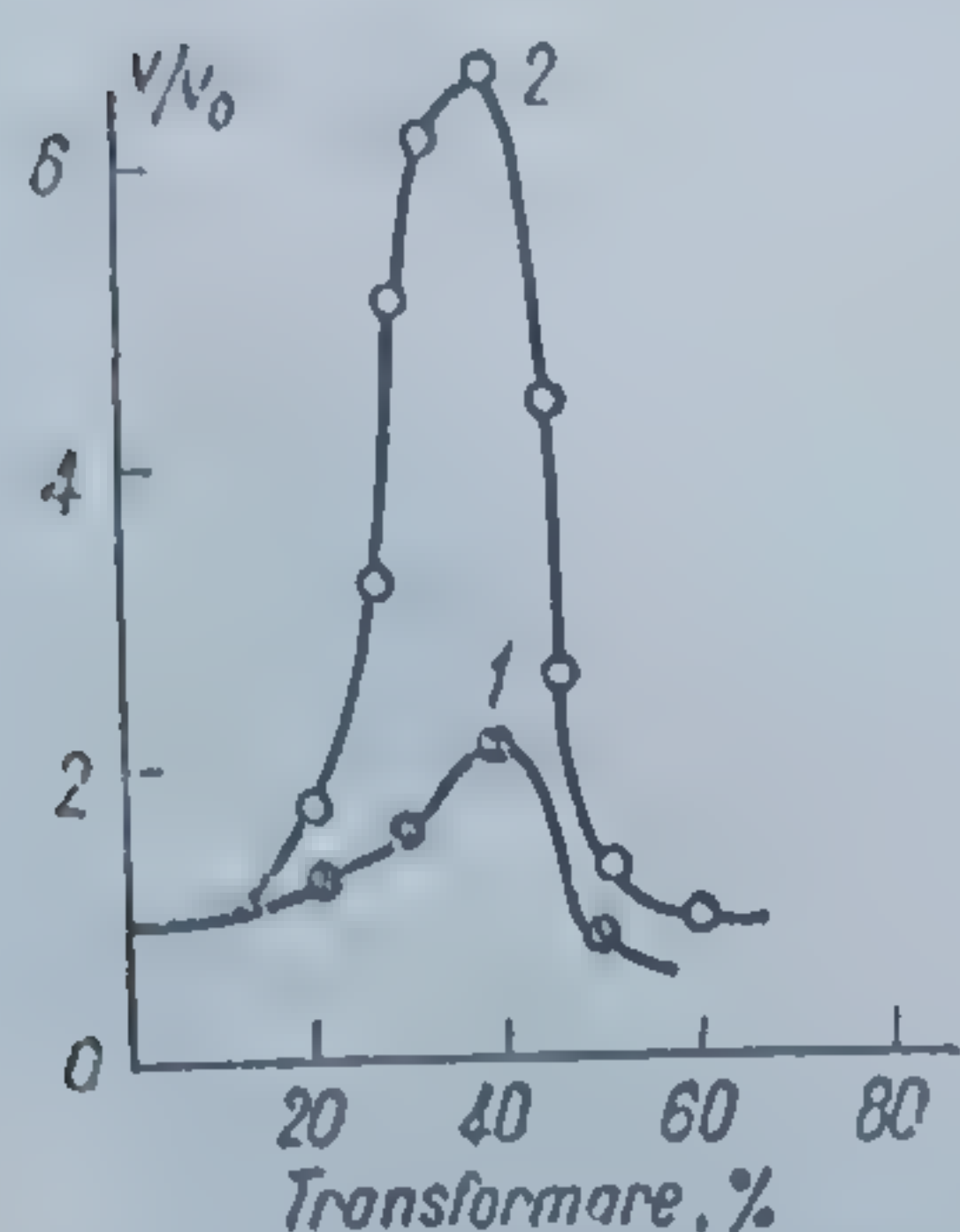


Fig. 83 Dependenta  $v/v_0$  de conversie în cazul polimerizării metacrilatului de metil în prezența tetranitrometanului, la  $50^\circ\text{C}$ : 1—1,0% tetranitrometan; 2—fără adaus [531]

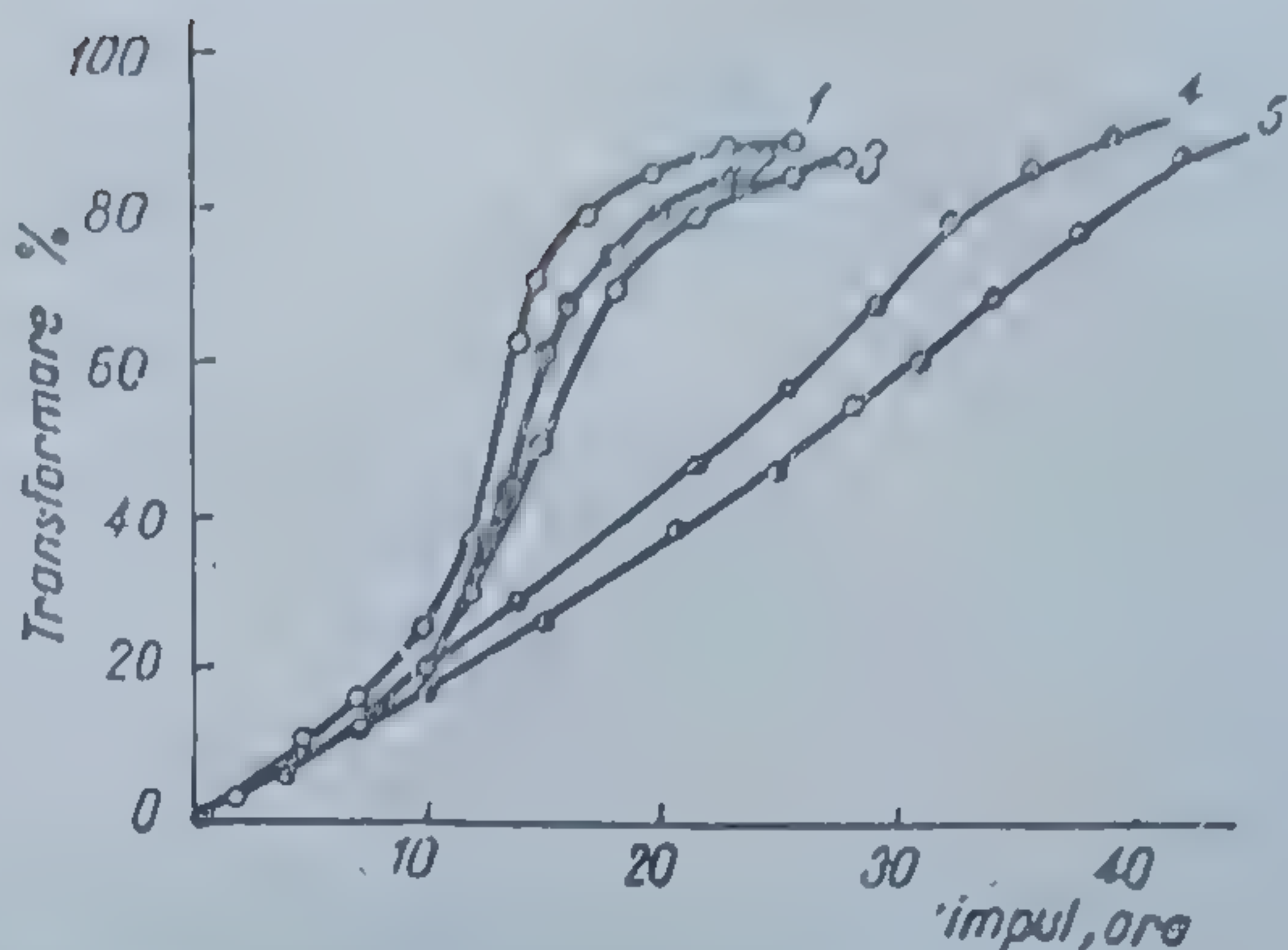
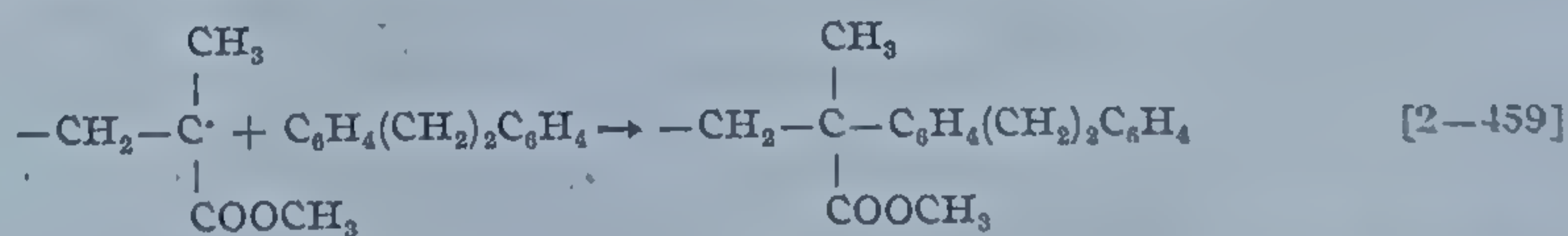


Fig. 84 Curbele fotopolimerizării metacrilatului de metil sensibilizate cu dibenzoil ( $2,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) în prezența hidrocarburilor aromatice: 1—fără adaus; 2—naftalină ( $3,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ); 3—fenantren ( $3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ); 4—antracen ( $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ); 5—crizen ( $8,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) [531]

Cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, în prezența inhibitorilor slabi, permite evaluarea activității lor cantitative. Aceasta a fost, spre exemplu posibil, în cazul compușilor aromatici, în stare condensată, utilizați ca inhibitori în procesul de fotopolimerizare a unei serii de monomeri [531]. S-a dovedit, că aceste combinații, nu produc inhibarea polimerizării inițiate chimic, dar în prezența luminii manifestă o activitate importantă, această comportare fiind pusă pe seama trecerii inhibitorului aromatic în stare de triplet (Fig. 84).

Interacțiunea macroradicalilor cu antracenul poate să se desfășoare după următorul mecanism:



**Reglarea proceselor de polimerizare radicalică ce decurg la grade mari de conversie.** Datele din literatură atestă mai multe posibilități de dirijare a proceselor de polimerizare la grade mari de conversie, constând de fapt în reducerea efectului de gel.

Astfel o cale este cea a utilizării unor inițiatori adecvați căci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, din punct de vedere a variabilității parametrilor cinetici, a arătat următoarele influențe ale naturii inițiatorului:

1) Constanta vitezei de descompunere a inițiatorilor ( $k_d$ ) depinde de natura lor chimică și vîscozitatea mediului. Deci pe măsura transformării mono-



merului în polimer, modificarea concentrației inițiatorului nu va fi uniformă, iar cu creșterea conversiei, deci a viscozității, viteza de inițiere se va reduce.

2) Odată cu creșterea gradului de transformare, se modifică eficacitatea inițierii, atât în funcție de dimensiunile radicalilor primari cât și de reactivitatea lor.

3) Cu transformarea monomerului în polimer, crește viscozitatea, iar întreruperea prin ciocniri bimoleculare, devine mai dificilă. Pe de altă parte, întreruperea prin participarea radicalilor cu dimensiuni geometrice relativ mici, se controlează prin procese de difuzie, la grade foarte mari de transformare. Cu alte cuvinte rolul reacției ce decurge în prezența particulelor micromoleculare crește odată cu viscozitatea mediului.

4) Pe măsura acumulării polimerului în sistem, viteza de transfer prin intermediul său, realizată cu radicali primari, începe să crească, acest proces fiind determinat de natura inițiatorului, mai exact de reactivitatea radicalilor primari. Este bine cunoscut faptul că transferul poate fi favorizat de un inițiator și limitat de altul.

5) Variația diferită a vitezei de inițiere cu gradul de conversie, în prezența inhibitorilor, favorizează modificarea neuniformă a viscozității mediului pe măsura creșterii conversiei și este însoțită de schimbarea valorilor constantelor de întrerupere ( $k_3$ ), creștere ( $k_2$ ) și a concentrației macroradicalilor.

Deci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, trebuie să urmărească și o serie de probleme legate de comportarea inițiatorului, cum ar fi: cinetica descompunerii sale, modificarea eficacității inițierii și constantelor de descompunere pe măsura conversiei, posibilitatea de întrerupere și transfer prin participarea radicalilor primari și a macroradicalilor.

De aici rezultă că prin alegerea judicioasă a inițiatorului se poate reduce efectul de gel în timpul polimerizării vinilice.

Alte metode care duc la limitarea creșterii viscozității, constau în introducerea adausurilor active în mediul de polimerizare. Astfel prezența în monomer a unor substanțe de natura aminelor, favorizează dispariția aproape completă a efectului de gel. Această comportare se mai observă la o serie de combinații capabile să formeze împreună cu inițiatorul sisteme oxido-reducătoare. În schimb prezența în mediul de reacție a altor adausuri poate influența negativ calitatea polimerului, ceea ce limitează utilizarea acestei metode în scopul reducerii efectului de gel.

Unii agenți de transfer de natură tetraclorurii de carbon scad de asemenea valoarea efectului de autoaccelerare. Dar obținerea unor rezultate vizibile în acest caz, este legată de utilizarea unor cantități mari de agent de transfer. În fine efectul de gel poate fi redus termic.

La temperaturi ridicate, sistemul obține proprietăți asemănătoare lichidelor, ceea ce conduce la micșorarea efectelor caracteristice pentru polimerizările în medii viscoase. Totuși nici această cale nu este întotdeauna utilizabilă căci polimerizarea la temperaturi ridicate nu permite obținerea polimerilor cu anumite proprietăți.

Mari perspective se deschid însă metodei bazate pe folosirea „inhibitorilor slabi”, strâns legată de particularitățile inhibării în medii viscoase.



2.5.7.10.  $\omega$  — Polimerizarea

În timpul polimerizării unor monomeri, simultan cu obținerea polimerilor obișnuși se constată apariția unor compuși poroși, parțial umflați, opaci, caracterizați prin reactivitate deosebită, capabili să inițieze polimerizarea diferiților monomeri [555—562].

Germenii unui asemenea produs, care a fost denumit  $\omega$ -polimer pot apare în orice parte a vasului de polimerizare, accesibilă vaporilor monomerului, la diferite grade de conversie. Ulterior germenii formați cresc și întreaga cantitate de monomer se transformă în scurt timp în  $\omega$ -polimer, ecuația cinetică după care se conduce reacția, fiind:

$$dw/dt = kw \quad [2-460]$$

unde:  $w$  — cantitatea de  $\omega$ -polimer la momentul  $t$ ;  $k$  — constanta de viteză. Creșterea vitezei de polimerizare în timp, indică formarea în prezența  $\omega$ -polimerului a noi centri activi. Un efect asemănător se manifestă la introducerea unui germene activ din  $\omega$ -polimer în monomer.

Cercetarea cineticii de polimerizare pe forme active în prezența inhibitorilor polimerizării radicalice (oxigen, oxizi de azot), a indicat și inhibarea  $\omega$ -polimerizării, demonstrând natura radicalică a acestui proces.

Dependența liniară dintre viteza de polimerizare și greutatea  $\omega$ -polimerului (ecuația [2-460]) arată că numărul radicalilor din sistem este proporțional cu greutatea polimerului, deci se poate scrie:

$$\frac{dn}{dt} = k'n \quad [2-461]$$

unde  $n$  — numărul centrelor active din polimer;  $k'$  — constanta ce caracterizează procesul de formare al centrelor active în sistem. Integrarea ecuației [2-461] dă:

$$\log w = k''t + \text{const.} \quad [2-462]$$

În figurile 85 și 86 se pot urmări, respectiv dependența dintre greutatea  $\omega$ -polimerului și timp și cinetica polimerizării, în cazul cloroprenului.

S-a emis următoarea teorie în legătură cu  $\omega$ -polimerizarea. În timpul polimerizării

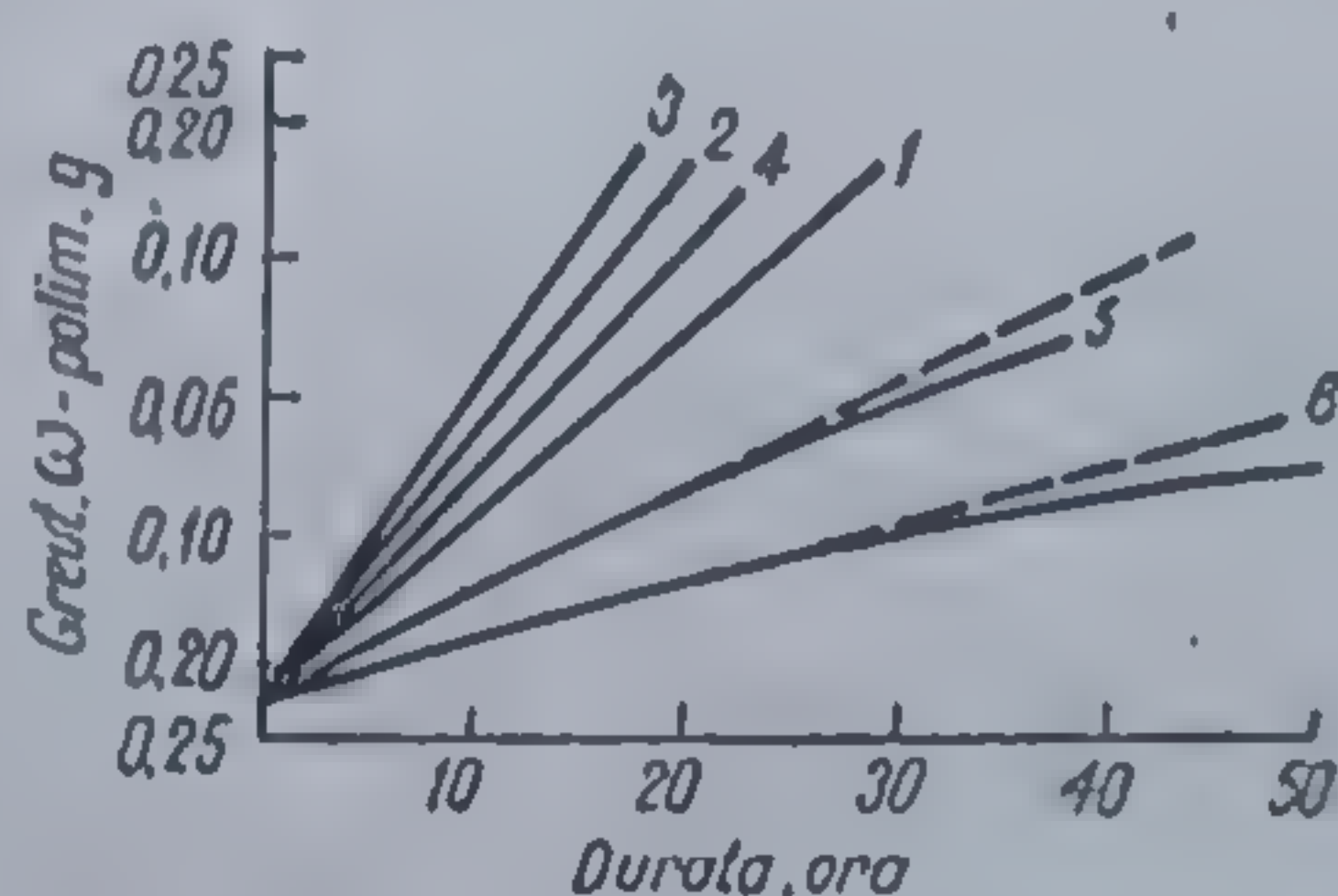


Fig. 85 Dependența greutății  $\omega$ -polimerului din cloropren, de durată: 1—5°C; 2—18°C; 3—25°C; 4—35°C

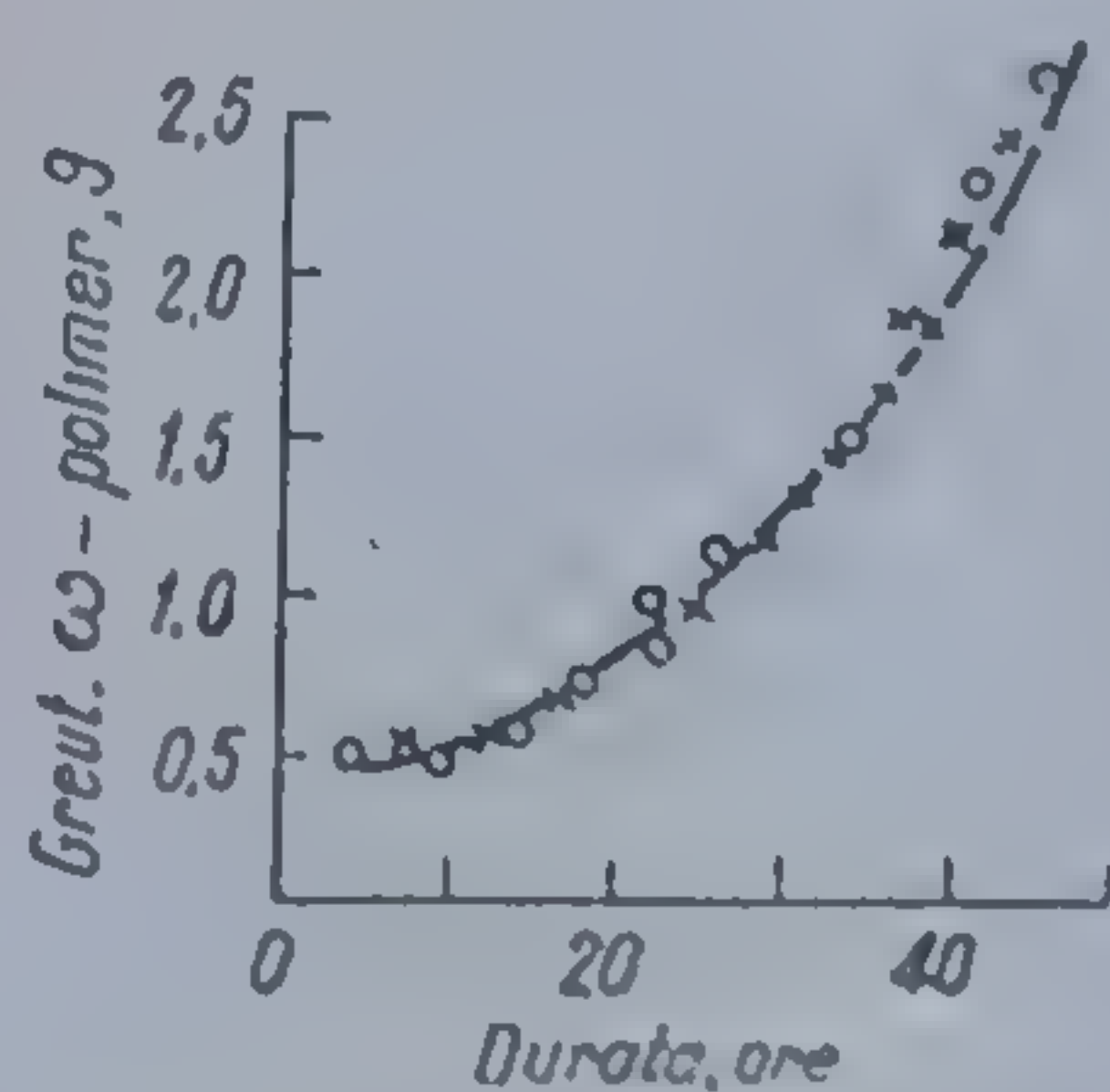


Fig. 86 Cinetica polimerizării cloroprenului în prezența  $\omega$ -polimerului cloroprenului în greutatea Mak-Ben, la 20°C: x-germenele  $\omega$ -polimerului obținut prin fotopolimerizare; o-germene obținut prin polimerizarea cloroprenului pe sodiu metalic [70]



rii, datorită fluctuației concentrației în macromolecule și macroradicali liberi, este posibilă formarea fragmentelor reticulate. Asemenea compactizări locale se comportă ca adevărate celule osmotice: moleculele de monomer difuzează liber în profunzimea compactității formate, iar macromoleculele fixate în rețeaua tridimensională, nu pot evada din domeniul compactizat. Ca urmare rețeaua macromoleculară, dintr-un asemenea domeniu se află în stare tensionată. Viteza de polimerizare în compactitatea formată este mai mare, datorită vitezei mai mici de întrerupere decât în restul mediului. Macromoleculele sintetizate datorită transferului prin intermediul polimerului (în diene și datorită adității la dublele legături ale polimerului) se fixează la rețeaua deja formată. Desfășurarea acestor procese este favorizată de concentrații mari în polimer, întreruperea radicalilor decurgând astfel cu viteze mai mici. Aceste fenomene conduc la creșterea continuă a concentrației relative de polimer în domeniile compacte formate și respectiv la creșterea presiunii osmotice și a gradului de tensionare a rețelei polimere. Fenomenul de tensionare a legăturilor transversale a acestora este neuniform, iar la concentrații suficient de mari ale compusului macromolecular, ele se scindează, ceea ce conduce la creșterea volumului fragmentului compactizat și la scăderea presiunii osmotice. Totuși, atât timp cât în sistem există monomer, starea de echilibru corespunzătoare umflării polimerului (cu un anumit grad de reticulare) în monomer nu poate fi atinsă, căci continuarea polimerizării ridică din nou presiunea osmotică până la valori ce favorizează ruperea legăturilor celor mai tensionate. Scindarea macromoleculelor este însoțită de formarea radicalilor liberi și conduce deci la inițierea polimerizării. Viteza reacției de întrerupere la concentrații mari în polimer și temperaturi relativ coborâte ( $5-25^{\circ}\text{C}$ ) este practic zero și din acest motiv se stabilește o dependență liniară între viteza de polimerizare și greutatea  $\omega$ -polimerului. Abateri de la această regulă se observă la  $35^{\circ}\text{C}$  și sînt legate de creșterea vitezei de întrerupere, ca urmare a măririi mobilității macromoleculelor pe măsura creșterii temperaturii.

Mecanismul desfășurării  $\omega$ -polimerizării prin intermediul scindării legăturilor  $\text{C}-\text{C}$  a fost verificat cu ajutorul metodelor radioactive [563]. Ca model s-a folosit polimerizarea cloroprenului pe germenii de  $\omega$ -polimer, obținuți din cloropren radioactiv. Dacă polimerizarea se desfășoară fără scindarea legăturilor  $\text{C}-\text{C}$  din catenele polimere, iar compusul format se stratifică pe germenele inițial doar partea centrală a acestuia trebuie să prezinte radioactivitate, în caz contrar, întregul polimer va fi radioactiv. Rezultatele experimentale au confirmat cea din urmă ipoteză.

Reprezentările privind mecanismul desfășurării  $\omega$ -polimerizării conchid că apariția  $\omega$ -polimerului nu este dependentă de mecanismul formării germenilor. Deci formarea  $\omega$ -polimerilor se va produce nu numai în condițiile polimerizării radicalice ci și prin mecanisme ionice (anionice spre exemplu, dacă este vorba de cloropren [563]).



### 2.5.8. Procese de polimerizare radicalică în sistem heterogen

Tratarea cinetică descrisă, este aplicabilă proceselor de polimerizare în soluție, când compusul macromolecular rezultat se dizolvă treptat, pe măsura desfășurării procesului, în amestecul de reacție. Asemenea condiții se respectă în cazul polimerizărilor în masă, când polimerul este solubil în monomerul său și în reacțiile conduse în prezența unor solvenți adecvați.

Abateri importante de la schema cinetică a polimerizărilor în sistem omogen se observă la tratarea sistemelor heterogene, formate fie prin polimerizarea în masă, finalizată cu obținerea produselor insolubile în monomer, fie când reacția se conduce în emulsie, sau în prezența unui precipitant.

#### 2.5.8.1. Polimerizarea în masă (bloc), în sistem heterogen

S-a văzut că un prim caz al polimerizării în sistem heterogen este acela al obținerii polimerilor insolubili în propriul monomer, care în consecință, se separă treptat din mediul de reacție, în tot timpul desfășurării procesului de polimerizare. Studiate cu mult interes, sînt reacțiile de polimerizare în masă ale nitrilului acrilic și clorurii de vinil.

Polimerizarea în bloc, poartă un caracter *autocatalitic*, neremarcîndu-se la conversii mari o scădere a vitezei de reacție prin consumarea monomerului, așa cum se întîmplă în sistem omogen [564—568]. W. I. B e n g o u g h și R. G. W. N o r r i s h [564] au stabilit că *natura autocatalitică a polimerizării* clorurii de vinil, spre exemplu, se datorește prezenței polimerului precipitat. Mai mult, s-a sugerat că activitatea polimerului precipitat este proporțională cu aria suprafeței particulelor astfel obținute. Acești autori au propus, pentru explicarea mecanismului și cineticii polimerizării în sistem heterogen, o teorie bazată pe imobilizarea radicalilor la suprafața particulelor de polimer. S-a observat, că reacția de transfer de lanț ce decurge la suprafața particulelor precipitate, produce o creștere a concentrației radicalilor, datorită limitării întreruperii bimoleculare; radicalii imobilizați se transformă prin transfer către monomer în macromolecule inactive și noi catene în creștere.

Teoria „suprafeței imobilizatoare” nu este însă aplicabilă proceselor de polimerizare la care transferul de lanț este neînsemnat, așa cum se întîmplă în cazul nitrilului acrilic. Cinetica polimerizării în bloc a acestui monomer a fost studiată de către C. H. B a m f o r d și c o l a b. [566, 568—570]. S-a observat, că polimerul obținut prin fotoinițiere la temperatura de 25°C, este un inițiator extrem de activ la 60°C [566, 568]. Astfel, polimerizarea în bloc a nitrilului acrilic în prezența unui *fotoinițiator volatil*, lucrînd la temperatura de 25°C, permite obținerea unui polimer foarte activ. Asemenea rezultate s-au înregistrat prin folosirea drept fotoinițiator a peroxidului terțiar butilic urmată de eliminarea atentă, ulterioară a excesului de inițiator și monomer, prin distilare în vid. Dacă se utilizează monomer proas-



păt distilat, polimerul format, nu reacționează la temperatura camerei. La 60°C, doar în două minute de încălzire, se produce polimerizarea unei cantități importante de monomer (10%), după care viteza procesului se reduce considerabil [568]. Rezultate similare se obțin și atunci când inițiatorul nu se îndepărtează înainte de încălzirea la 60°C [566]. Deși activitatea *fotopolimerului* nu este afectată de tratamentul termic în vid la 60°C, după câteva zile de păstrare însă, în absența monomerului, ea se pierde sub acțiunea oxigenului [569].

S-a conchis, că activitatea fotopolimerului, ar fi cauzată de înglobarea mecanică a radicalilor în polimer, care ar fi accesibili doar acțiunii unor molecule mici, de exemplu oxigen. Ridicând temperatura la 60°C în prezența monomerului, se realizează o umflare eficientă a polimerului, care îngăduie ulterior polimerizarea. Prezența *radicalilor imobilizați* s-a demonstrat, creindu-se condiții spre a reacționa de exemplu cu DPPH [568] sau prin măsurători RES [571], care au indicat concentrații în radicali de 10 mol·l<sup>-1</sup>. Aceste rezultate, au condus la formularea *teoriei „ocluziunii”* [450, 566, 568] a polimerizării vinilice heterogene.

Conform acestei teorii un macroradical precipită ca o *încolăcire rigidă*, micșorându-se reactivitatea prin reducerea accesibilității reactanților, care trebuie să învingă o barieră a procesului de difuzie, când capătul reactiv este înconjurat de restul catenei centrului activ. Desigur, nu este obligator ca toți macroradicalii să sufere o asemenea dispunere, dar în mod statistic trebuie admisă existența unei fracțiuni aflate în această situație. Reactivitatea macroradicalului se poate reduce încă mai mult atunci când încolăcirile catenei includ și particulele de polimer. Reactivitatea unor asemenea macroradicali depinde în mare măsură de gradul de umflare atins de polimer în sistemul dat și anume este de așteptat ca încolăcirea macroradicalului să fie maximă atunci când eficacitatea umflării este minimă.

Pentru discuția și interpretarea rezultatelor experimentale se impune introducerea noțiunii de *grad de încolăcire* sau *ocluziune*, care deși nu poate fi precis definit, trebuie privit ca un parametru ce indică mărimea barierei pe care trebuie s-o învingă un reactant oarecare spre a putea reacționa cu radicalul imobilizat.

**Influența gradului de ocluziune asupra constantelor vitezei de reacție.** Toate constantele vitezelor de reacție ale macroradicalilor liberi sînt reduse prin fenomenul de ocluziune, deși acesta este mai mult rezultatul unui efect mecanic decît chimic. Întreruperea bimoleculară este afectată în cea mai mare măsură. Reacțiile implicînd molecule mici, cum ar fi cele de creștere și transfer sînt influențate mai puțin, totuși valorile extreme ale gradului de ocluziune pot preveni aceste reacții.

Întrucît viteza de reacție depinde exclusiv de raportul vitezelor de creștere și întrerupere, efectul ocluziunii va consta în principal în accentuarea vitezei totale de polimerizare și în creșterea importanței reacțiilor de transfer în raport cu cele de întrerupere.

Deși întreruperea radicalică bimoleculară, obișnuită, poate fi enorm redusă prin dezvoltarea fenomenului de ocluziune, în acest caz sînt totuși posibile următoarele mecanisme:



1) Doi macroradicali, care n-au crescut suficient spre a precipita, pot interacționa în soluție;

2) Un radical de dimensiuni mici, poate pătrunde totuși în încolăcirea formată, conținând extremitatea cu electronul neîmperecheat, producându-se reacția dintre cele două particule. Deși pare dificilă difuzia unui asemenea radical micromolecular către centrul activ, barierea ce limitează această reacție odată învinsă, procesul obține șanse mari căci și expulzarea inversă a radicalului cu dimensiuni mici din încolăcire, este legată de asemenea de mari dificultăți.

3) Capetele reactive ale macroradicalilor ocluzionati, întâmplător pot rămâne la suprafață și atunci interacțiunea cu alți radicali va fi mult favorizată. Temperaturi ridicate vor ajuta un asemenea proces accelerând tendința particulelor imobilizate de a se dispersa sub acțiunea agitării termice.

4) Transferul de lanț poate decurge intern, prin migrarea unui radical micromolecular în soluție.

Activitatea prelungită a fotopolimerului, arată că în timpul reacției la temperatura de 25°C, apare un grad extrem de mare de ocluzionare, ce preîntâmpină reacțiile ulterioare, chiar atunci când polimerul este lăsat în prezența monomerului un timp prelungit. Mai mult, chiar formarea radicalilor mobili, prin transferul către monomer devine ușor neglijabilă. Creșterea numărului de radicali ocluzionați, în prezența unor mici cantități de agent de umflare, demonstrează că aceștia sînt capabili, în anumite condiții, să sufere oarecare procese de creștere în interiorul agregatelor de polimer, ce-i conțin. Astfel se observă (Fig. 87) că viteza de polimerizare a nitrilului acrilic, în prezența unui agent de umflare (DMF), la temperatura de 20°C trece printr-un maximum la aproximativ 8% moli DMF. Cantități de agent ce depășesc această valoare, produc umflarea polimerului, limitînd fenomenul de ocluzionare. Pe măsura creșterii temperaturii, concentrația în radicali imobilizați scade (tabela 106).

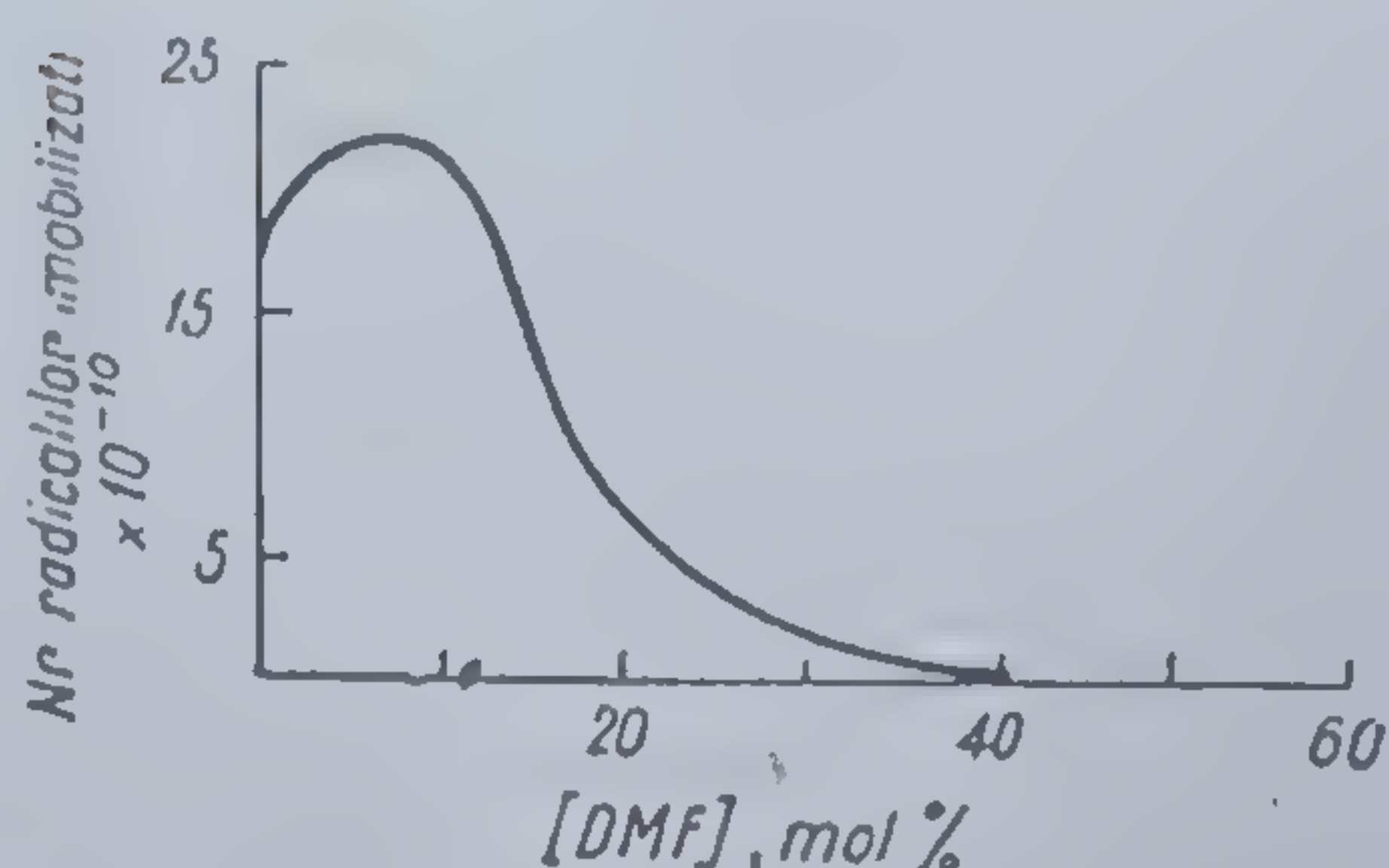


Fig. 87 Numărul de radicali de poli(acrilonitril) ocluzionați în funcție de concentrația DMF, la temperatura de 20°C, conducînd polimerizarea pînă la un grad de conversie de 20% în prezența dibutilperoxidului drept inițiator [153]

Tabela 106

Concentrația radicalilor ocluzionați în funcție de temperatura fotopolimerizării [153]

| Temperatura<br>°C | Nr. radicalilor ocluzionați<br>$\times 10^{-10}$ |
|-------------------|--|
| 20                | 3,7  |
| 25                | 2,3  |
| 40                | 0,8  |
| 60                | 0,1  |



Rezultatul principal al unor grade de ocluzionare moderate, este reducerea constantei vitezei de întrerupere, determinând creșterea vitezei globale de reacție. Grade de ocluzionare extreme, ce determină completa imobilizare a macroradicalilor, vor reduce constanta vitezei de creștere, atingându-se un punct la care polimerizarea aparent nu se mai produce. În sens chimic, reactivitatea radicalilor ocluzionați nu este alterată, dar din cauza împiedicărilor fizice, limitând esențial difuzia monomerului către centrul activ, se produc scăderi considerabile ale constantelor de viteză, care devin foarte mici și uneori tind către zero.

**Efectele cinetice totale ale fenomenului de ocluzionare.** Particularitățile procesului de polimerizare în sistem heterogen sînt determinate indirect, de numărul particulelor de polimer prezente în masa de reacție și de greutatea lor totală. Deoarece pe măsura desfășurării procesului, va crește atît numărul, cît și dimensiunea medie a particulelor, constanta vitezei de întrerupere se va reduce progresiv, conducînd la autoaccelerarea procesului.

În condițiile în care toate constantele vitezelor reacțiilor elementare ale polimerizării se modifică, nu se pot stabili ecuații cinetice simple, care să caracterizeze procesul. Efectul fiind în principal produs de caracterul reacției de întrerupere, este de așteptat ca exponentul inițiatorului, să fie mai mare decît  $1/2$ , căci la grade extreme de ocluzionare, întreruperea decurge ca un proces de ordinul I.

Cercetarea dependenței masei moleculare de temperatură, arată că peste  $25^{\circ}\text{C}$  procesul de umflare și cel de agitare termică a agregatelor macromoleculare este favorizat, permițînd ca reacția de creștere să decurgă mai ușor, fără a se facilita întreruperea. Totuși, la temperaturi mai mari ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ) ocluzionarea este în așa măsură diminuată, încît întreruperea bimoleculară devine preponderentă, reducînd treptat valoarea masei moleculare. Rezultatul acestor influențe contradictorii determină apariția unui maximum pe curba dependenței masei moleculare (respectiv vîscozității) de temperatură (Fig. 88).

Efectul agentului de transfer de lanț asupra vitezei de reacție, poate fi explicat prin evadarea din particulele de polimer a unor radicali micromoleculari, formați ca rezultat al acestei reacții. Transferul de lanț, poate contribui deci la reducerea masei moleculare, limitînd numărul radicalilor ocluzionați.

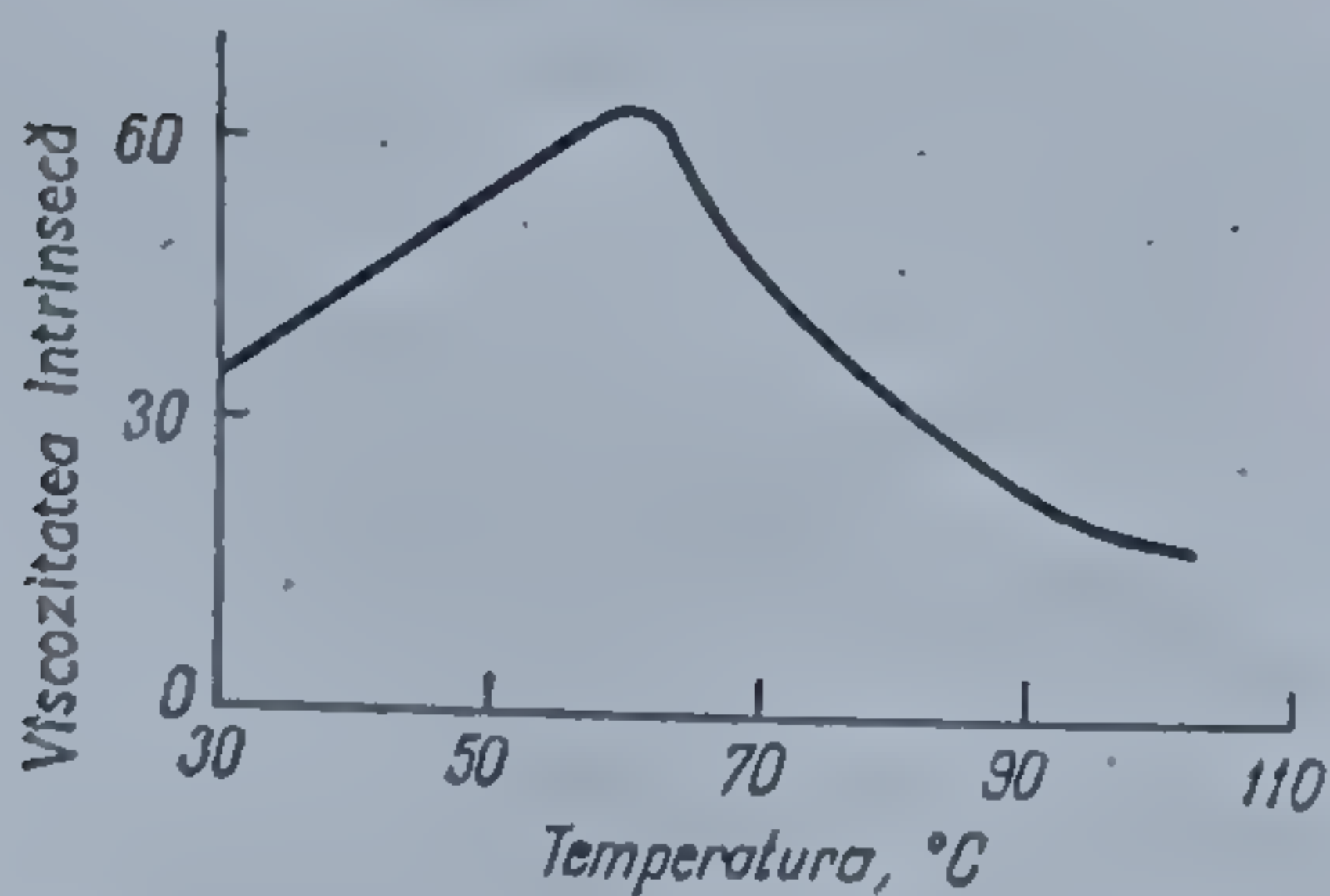


Fig. 88 Variația vîscozității intrinseci a nitrilului acrilic cu temperatura, în timpul polimerizării bloc, realizată cu  $2,7 \cdot 10^{-2}$  moli peroxid de benzol ca inițiator [153]

Cînd reacția de transfer de lanț este importantă, polimerizarea pierde caracterul heterogen, iar rezultatele sînt de natura celor reprezentate în figura 89. Aceste concluzii, sînt argumentate de efectuarea polimerizării în prezența  $\text{FeCl}_3$ , cînd procesul de întrerupere de ordinul întâi domină complet reacția bimoleculară:





Într-un asemenea caz vitezele relative de difuzie ale monomerului și clorurii ferice către particulele de polimer, determină echilibrul accelerare—întârziere, reacția devenind heterogenă când concentrația monomerului depășește  $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Așa cum rezultă din figura 90, viteza scade în oarecare măsură când reacția de întrerupere prin intermediul  $\text{FeCl}_3$  este favorizată (curba 1) iar când predomină reacția de creștere se produce o autoaccelerare vizibilă (curba 2).

**Caracterul reacției rapide, de autoaccelerare.** Această discuție, pleacă de la ipoteza că radicalii împiedecați s-au obținut prin fotopolimerizare, la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Dacă amestecul de reacție este ușor încălzit, la temperaturi de aproximativ  $40^\circ\text{C}$ , procesul de creștere este evident favorizat, iar măsurătorile RES arată că radicalii nu sînt distruși. În consecință va trebui să se producă o creștere, datorită activității lor, în interiorul agregatelor de polimer, ce va indica gradul de ocluziune pînă la valori de la care practic nu mai sînt posibile reacții ulterioare. S-a observat, că prin ridicarea temperaturii la  $60^\circ\text{C}$ , toți radicalii se distrug, în timp ce acei care au suferit un tratament intermediar la  $40^\circ\text{C}$ , la  $60^\circ\text{C}$ , vor participa mai intens la reacția de creștere, datorită gradului de ocluzionare mai mare.

Deși s-a constatat că după 3 minute de încălzire la  $60^\circ\text{C}$  toți radicalii împiedecați dispar, nu se poate spune cu precizie dacă particulele se desfac instantaneu, sau dacă reacția se produce cel puțin parțial în agregatele umflate. Dacă ne situăm în primul caz, mărimea reacției rapide ar putea fi evaluată ca cea a unui postefect obișnuit, conform ecuației:

$$\Delta M = \frac{k_2[M]}{k_3} \lg \frac{\theta + 1}{2} \quad [2-464]$$

în care  $\theta$  este raportul vitezelor inițială și finală în reacția rapidă.

Dacă agregatele se dispersează instantaneu,  $k_2$  și  $k_3$  vor avea valorile corespunzătoare din sistemul omogen, reprezentînd în cazul concret studiat  $2.458$  și  $9,8 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  [572]. Pe această bază se calculează  $\Delta M = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  care contrastează brusc cu valoarea determinată experimental de  $1,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

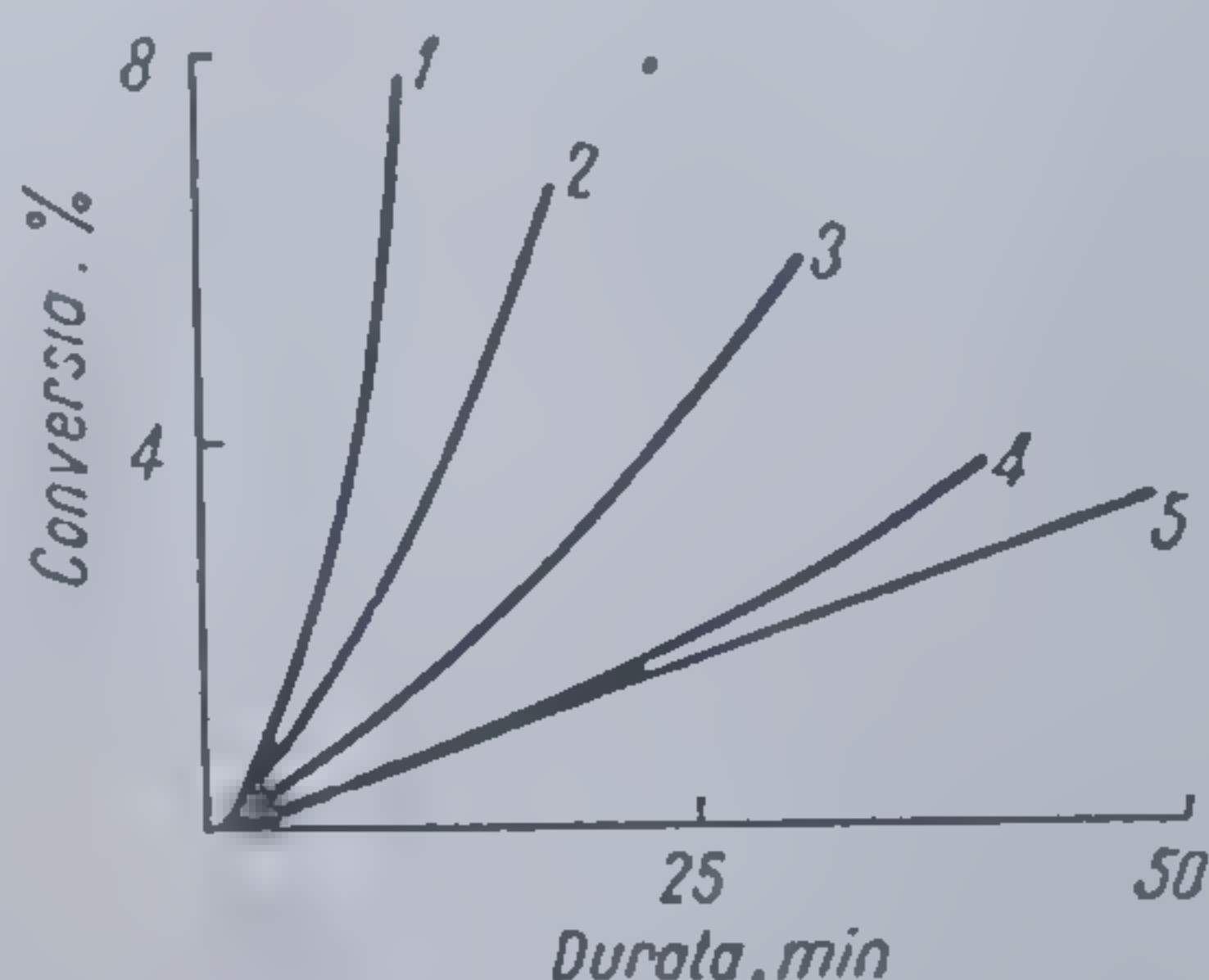


Fig. 89 Efectul agenților de transfer puternici, asupra polimerizării în masă a nitrilului acrilic, lucrînd la  $60^\circ\text{C}$ , cu  $1,6 \cdot 10^{-2}\%$  moli bis-azoizobutironitril, în prezența n-butilmercaptanului ca agent de transfer, ale cărui concentrații în  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  au fost: 1—0; 2— $3,74 \cdot 10^{-3}$ ; 3— $2,53 \cdot 10^{-2}$ ; 4— $2,95 \cdot 10^{-2}$ ; 5— $3,14 \cdot 10^{-1}$  [153]

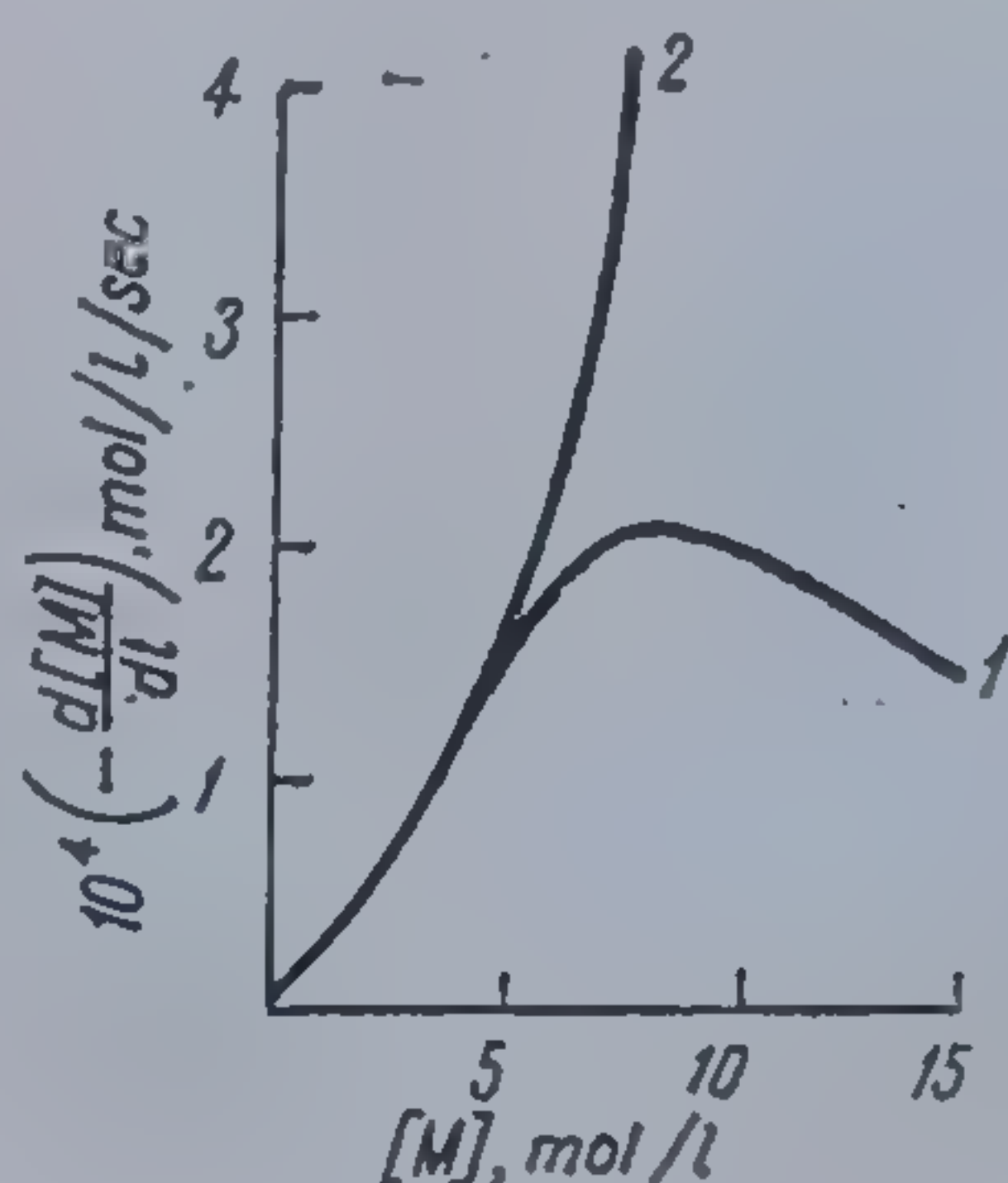


Fig. 90 Viteza de polimerizare a nitrilului acrilic în DMF în funcție de concentrația monomerului: 1— $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[\text{AIBN}] = 6,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; 2— $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0$  [azoizobutironitril] =  $7,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [153]



Rezultă că cel puțin una din constantele de viteză luate în considerare trebuie să aibă alte valori. Explicarea procesului este cu totul mulțumitoare dacă se admit valori foarte mici pentru  $k_3$ . Reacția rapidă se produce deci preponderent în sistem, respectiv în particulele de polimer.

Radicali ocluzionați, au fost utilizați pentru inițierea altor reacții, prin îndepărtarea monomerului inițial după fotoinițierea și înlocuirea sa cu alți reactanți [573]. Prin încălzire la  $60^\circ$ , evitând reacțiile de transfer se va produce o bloccopolimerizare prin continua creștere a radicalilor ocluzionați pe seama monomerului nou introdus. Dacă se instaurează un astfel de proces de propagare, noii radicali de tip X vor continua creșterea cu propriul lor monomer, caracterizat printr-o concentrație medie  $\bar{M}$ , la sfârșitul reacției. Deci viteza de reacție în perioada rapidă este dată de:

$$w = k_3[X]\bar{M} \quad [2-465]$$

$$\frac{dw}{dt} = k_3\bar{M} \frac{d[X]}{dt} + k_3[X] \frac{d\bar{M}}{dt} \quad [2-466]$$

În baza ecuației [2-466], pot fi descrise cu anumite rezerve câteva cazuri limită, de manifestare a reacției rapide [153].

**Cazul întâi:** Când  $\frac{d[X]}{dt} = \frac{d\bar{M}}{dt} = 0$ ; realizabil când  $[X]$  și  $\bar{M}$  sînt constante, respectiv viteza este constantă, deci variația conversiei în timp va fi reprezentată liniar (fig. 91).

**Cazul doi:** Dacă bariera de difuzie nu rămîne constantă în timpul reacției, autoaccelerarea se va dezvolta,  $d\bar{M}/dt$  se va diminua, iar  $\bar{M}$  va tinde către zero (curba 2, fig. 91). Dacă noul polimer, favorizează procesul de umflare, se înregistrează o creștere a vitezei în timp (curba 3, fig. 92).

**Cazul trei:** Dacă  $\bar{M}$  rămîne constant, dar în schimb se produce o oarecare distrucție a radicalilor, relația cinetică se complică, dacă nu se presupune că întreruperea în aceste condiții se realizează după o reacție de ordinul întâi. Aceasta corespunde unui grad de umflare al polimerului mai mare decît în primele două cazuri, dar comportarea va fi similară cu cea exprimată prin curba 2 din figura 91.

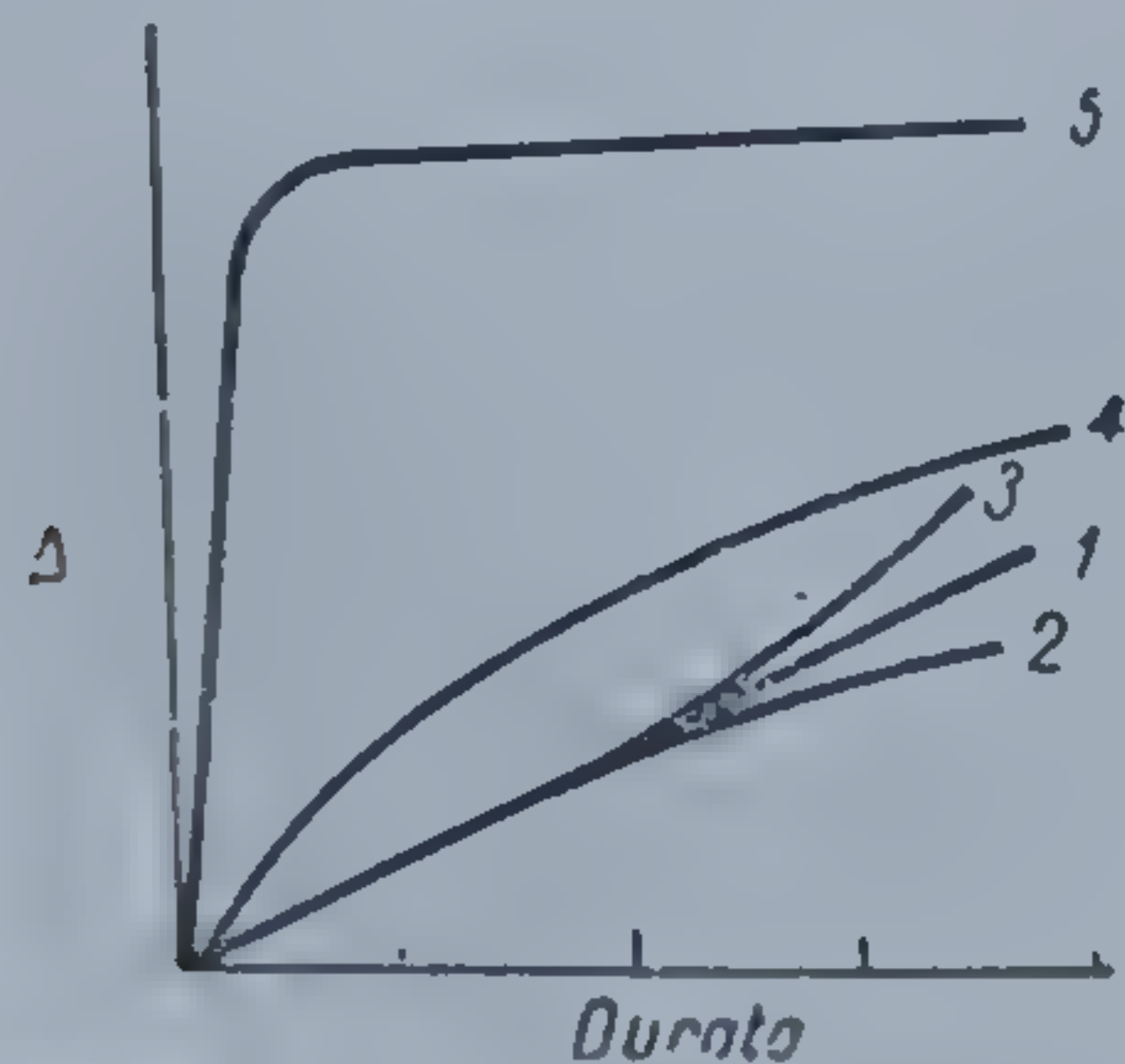


Fig. 91 Forma comportării cinetice a reacțiilor inițiate cu radicali ocluzionați: 1—cazul 1; 2—cazul 2 cu autoocluziune; 3—cazul 3, cu creșterea umflării; 4—cazul 4; 5—cazul 5 [573]

**Cazul patru:** Dacă se produce întreruperea bimoleculară la  $\bar{M} = \text{const.}$ , reacția rapidă se reduce la un postefect obișnuit, caracterizat printr-o valoare constantă a constantei de întrerupere, avînd valoare mult mai mică decît în soluție (curba 4, fig. 91).

**Cazul cinci:** Este cel mai complicat, cînd durata de umflare este comparabilă cu durata polimerizării. Concentrația radicalilor, se reduce lent, iar cea a monomerului poate diminua treptat, cu o valoare constantă, sau poate apare odată cu procesul de umflare. Este greu de prevăzut



comportarea cinetică a unui asemenea sistem, dar unele cazuri extreme, corespund curbelor 5 și 6 din figura 92. Rezultatele obținute cu o gamă largă de monomeri sînt redată în figura 92.

Natura autocatalitică a reacției reiese din numărul crescut și dimensiunile mai mari ale particulelor de polimer, ce se dezvoltă în timpul reacției, creînd bariere de netrecut și micșorînd valoarea constantei de întrerupere.

În cazul poli(acrilonitrilului) polimerizarea în masă se desfășoară între 25 și 60°C, constatîndu-se reducerea gradului de ocluziune pe măsura umflării polimerului. La grade mici de umflare și la temperaturi sub 60°C, gradul de ocluziune este ridicat, iar constanta vitezei de propagare crește în mare măsură. Peste 60°C, ocluziunea scăzută determină o creștere rapidă a întreruperii. Prin utilizarea amestecurilor de monomer-solvent spre a produce modificarea gradului de ocluziune, s-a demonstrat că întreruperea cu  $\text{FeCl}_3$  este mai puțin sensibilă la ocluziune decît la propagare, ea putînd învinge bariera creată de polimer mai ușor decît monomerul.

Cinetica se complică și este dificil de prezentat cantitativ, atunci cînd constantele de viteză se consideră independente de conversie [450, 567, 574].

S-a stabilit, că reacțiile de transfer de lanț prezintă importanță mai ales pentru polimerizarea în masă a clorurii de vinil [564]. M. S. Mickley, A. S. Michalls și A. L. Moorey, au modificat teoria ocluziunii, luînd în considerare și aceste reacții, realizînd polimerizarea clorurii de vinil în masă de monomer sau soluție de ciclohexan și urmărind comportarea cinetică a polimerului precipitat.

Dependența vitezei de reacție, de conversie, a fost explicată prin mișcări de difuzie ale radicalilor, realizate în și din stratul superficial al particulelor de polimer. S-a presupus că radicalii pătrund în particula de polimer prin transferul de lanț către acesta și se reîntorc în soluție prin transferul către monomer. Creșterea și întreruperea lanțului se realizează în soluție. Viteza de polimerizare în masă a clorurii de vinil și în ciclohexan a fost exprimată de autori prin relația [575]:

$$v = k[M][I]^{1/2} + f([P])[I]^{1/2} \quad [2-467]$$

în care  $[M]$ ,  $[P]$  și  $[I]$  sînt respectiv concentrațiile în monomer, polimer și inițiator. Primul termen al părții drepte a ecuației se referă la polimerizarea în sistem omogen, iar cel de al doilea în sistem heterogen. Este interesant de arătat că  $f([P])$  este proporțional cu  $[P]$  la conversii mici sau cu  $[P]^{2/3}$  la conversii mari.

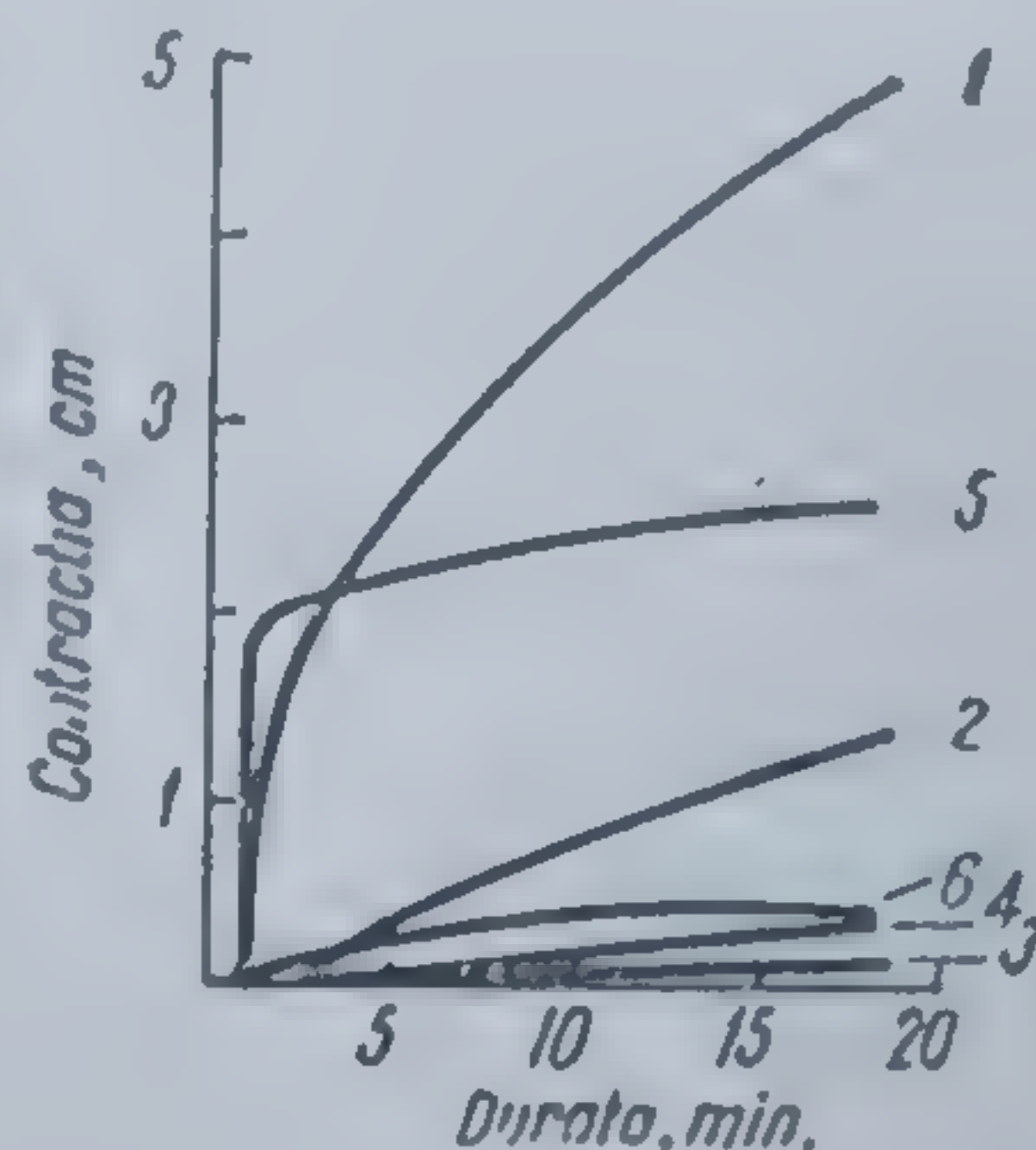


Fig. 92 Polimerizarea monomerilor inițiată de radicali poli(acrilonitrilici) ocluzionati: 1 — acrilat de metil; 2 — acrilat de etil; 3 — acrilat de n-propil; 4 — acrilat de n-butil; 5 — nitril acrilic; 6 — clorură de viniliden; concentrația radicalilor ocluzionati, exprimați ca o fracție din numărul inițial de radicali PAN, fiind respectiv: 1—0,5; 2—1,0; 3—1,0; 4—1,0; 5—0,2; 6—0,6 [573]



Tot în sistem heterogen decurge și polimerizarea prin precipitare. Aceasta se realizează într-un lichid-solvent pentru monomer și precipitant pentru produsul final al reacției. Trăsăturile principale ale unui asemenea proces, sînt similare cu cele ale polimerizării heterogene în prezența monomerilor care nu sînt solvenții propriilor polimeri. Diferiți cercetători constată viteze crescute de polimerizare în prezența precipitanților, explicabile de cele mai multe ori prin ocluziunea de radicali [575—578].

Conducînd polimerizarea stirenului în metanol și variînd raportul monomer/solvent, utilizînd un inițiator peroxidic, s-a putut demonstra că viteza de polimerizare scade pe măsură ce concentrația monomerului crește, pînă

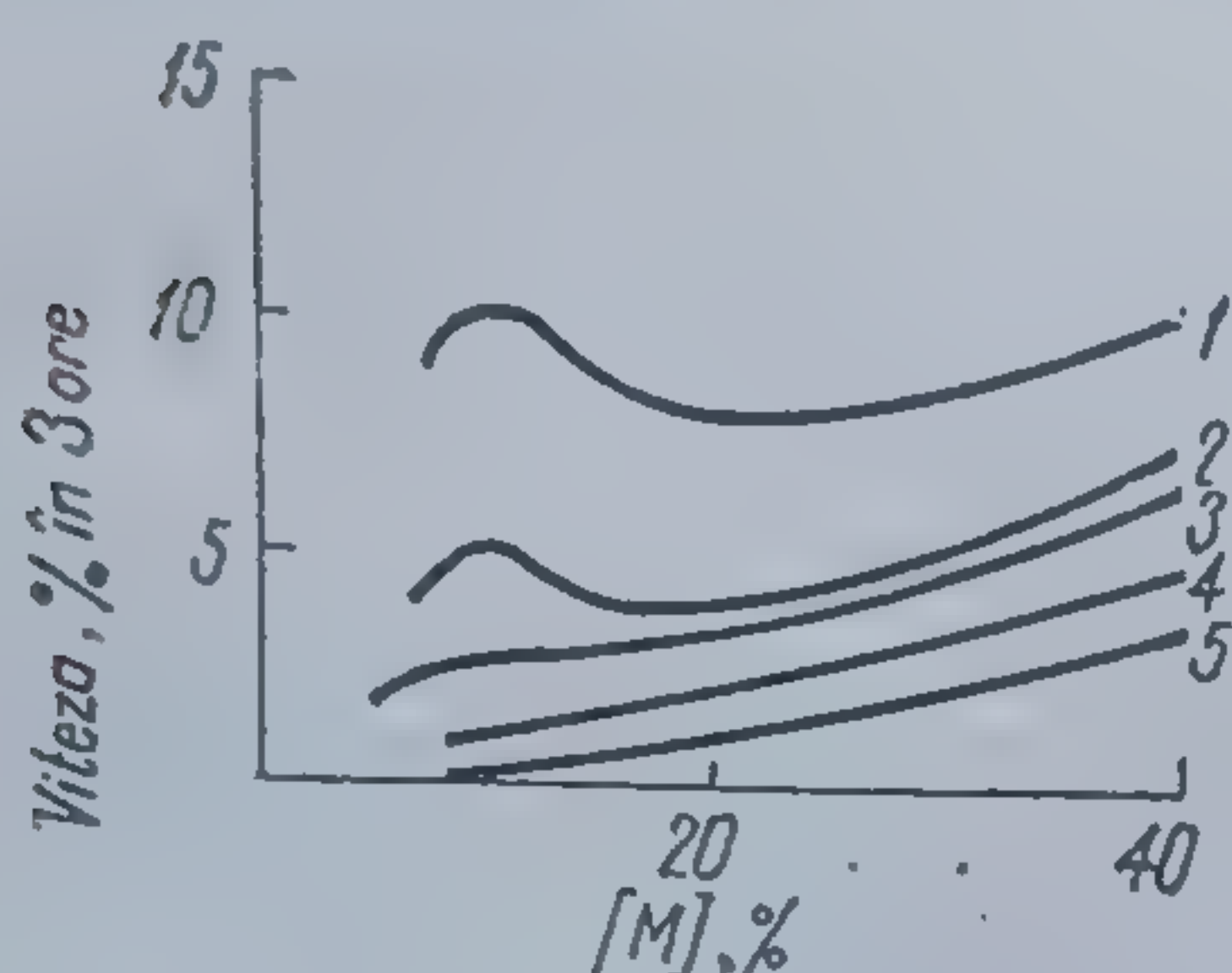


Fig. 93 Dependența vitezei de polimerizare a stirenului, la 60°C, de concentrația monomerului, în soluția de metanol. Concentrația peroxidului de benzoil în %: 1—0,32; 2—0,16; 3—0,10; 4—0,08; 5—0,04 [577]

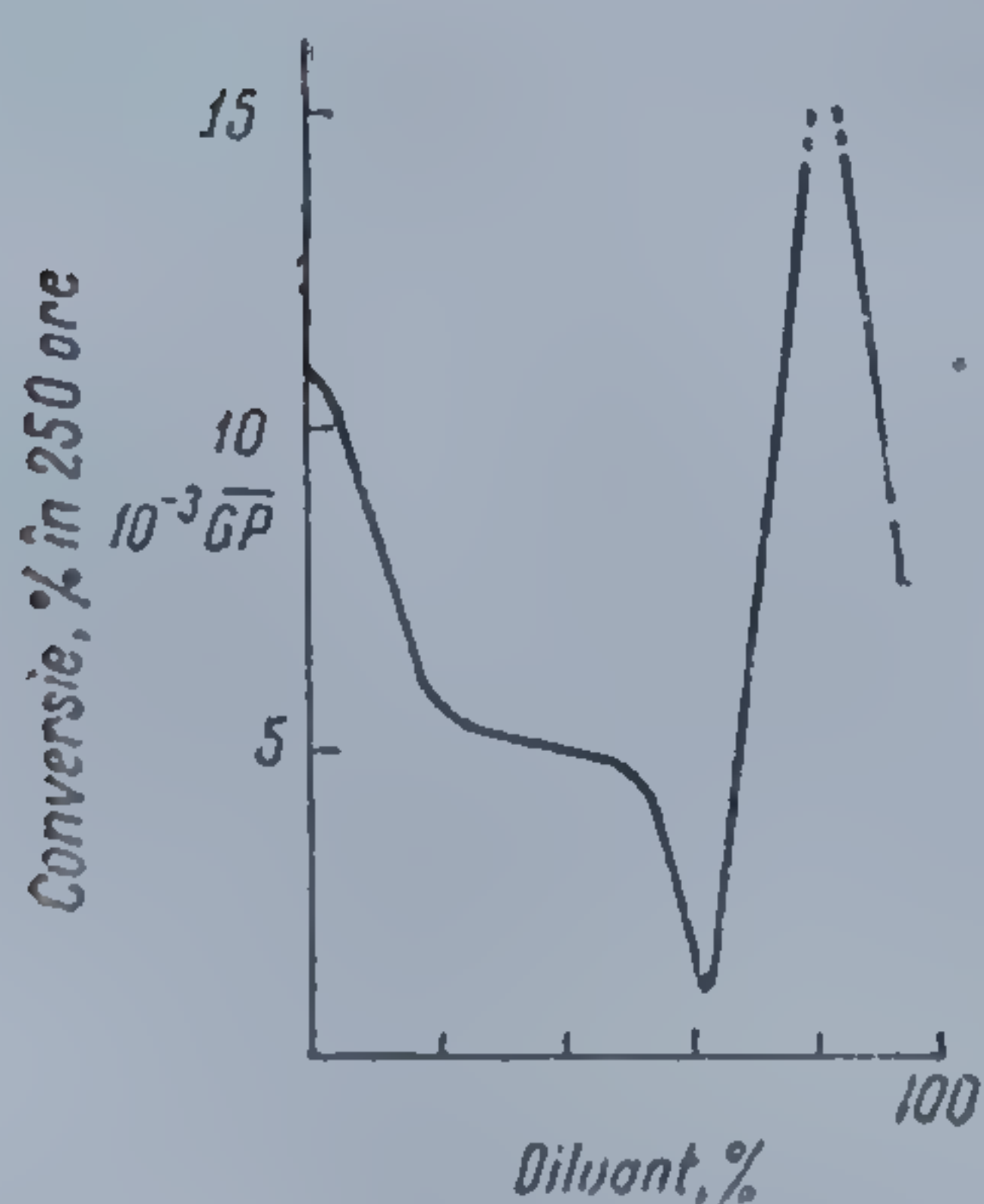


Fig. 94 Dependența gradului de polimerizare de concentrația monomerului, la polimerizarea stirenului în metanol la -15°C, inițiată cu radiații  $\gamma$  [578]

la o anumită limită cînd compusul macromolecular format se separă ca un precipitat gelatinos. Ulterior reducerea concentrației de monomer determină o creștere a vitezei, cauzată probabil de limitarea procesului de întrerupere bimoleculară. Creșterea vitezei se repercutează asupra ridicării gradului de polimerizare [577] (fig. 93).

Rezultate similare au fost obținute de A. Chapiro [578], realizînd polimerizarea stirenului în metanol inițiată cu radiații  $\gamma$ . În acest caz apar unele complicații datorate susceptibilității diferite a monomerului și metanolului de a suferi fisiunea radiochimică. Rezultate semnificative se rețin în figurile 94 și 95. Se observă că pînă la 30% metanol reacția se desfășoară rapid pe măsura diluției, datorită vitezei crescînde a inițierii, care rezultă din eficiența sporită a reacției de obținere a radicalilor sub influența radiațiilor  $\gamma$  atît din metanol cît și din stiren. Din această cauză are loc scăderea gradului de polimerizare.

La concentrații ale metanolului cuprinse între 20—70% viteza de polimerizare atinge mai întîi un maximum și apoi scade, în timp ce gradul de polimerizare descrește continuu. Un asemenea efect ar putea proveni din scăderea constantei de creștere, sau creșterea celei de întrerupere suprapusă cu accelerarea deja amintită a inițierii. Nu există nici o dovadă experimentală care să ateste prima supoziție, în timp ce a doua se confirmă prin faptul că în acest domeniu de concentrații, polimerul se separă sub forma unui gel transparent, caracterizat printr-un număr mult mai mare de radicali decît dacă produsul ar rămîne omogen dispersat în soluție.



La concentrații depășind 70% precipitat, atât viteza cât și gradul de polimerizare cresc brusc cu diluția; se observă o autoaccelerare a reacției, legată de scăderea vitezei de întrerupere, o creștere a exponentului intensității dozei de iradiere peste 0,5, ulterior instaurându-se un postefect prelungit. Toate aceste trășături sînt bine explicate prin fenomenul de ocuziune.

Un efect înrudit apare la grefarea radiochimică a stirenului pe polietenă, în prezența metanolului [579]. Așa cum se observă din figura 96, există un proces de accelerare care nu poate fi în întregime atribuit participării la inițiere a radicalilor metanolului. Solventul este fără îndoială răspunzător de scăderea vitezei de întrerupere a grefării stirenului pe polietenă, datorită reducerii încolăcirii și gradului de precipitare.

#### 2.5.8.2. Polimerizarea în suspensie

Polimerizarea în suspensie, sau în perle, decurge în mediu apos, heterogen în care monomerul se dispersează sub formă de particule ale căror dimensiuni sînt cuprinse între 0,1 și 3 mm.

Reacția chimică are loc în acest caz în picăturile de monomer, care trebuie să fie din acest motiv solvent pentru inițiator. Dispersia inițială se menține prin agitare eficientă și prin stabilizatorul care împiedică agregarea particulelor suspensiei finale, modificînd corespunzător tensiunea superficială a sistemului. Adeziunea particulelor este de altfel cea mai probabilă în primele momente ale procesului, pînă la atingerea unor grade de conversie de ~25%. În stadiile finale picăturile se întăresc, transformându-se în perle sferice.

Drept stabilizator se folosesc adesea substanțe macromoleculare de natura poli(acidului acrilic), poli(alcoolului vinilic), amidonului care nu iau parte la reacție.

Mecanismul polimerizării în suspensie nu diferă de cel al polimerizării în masă, decît prin dimensiunile mici ale blocurilor, separate prin intermediul apei. Această particularitate este suficientă spre a elimina toate neajunsurile polimerizării în bloc. Prin divizarea în particule mici (perle) se reduce

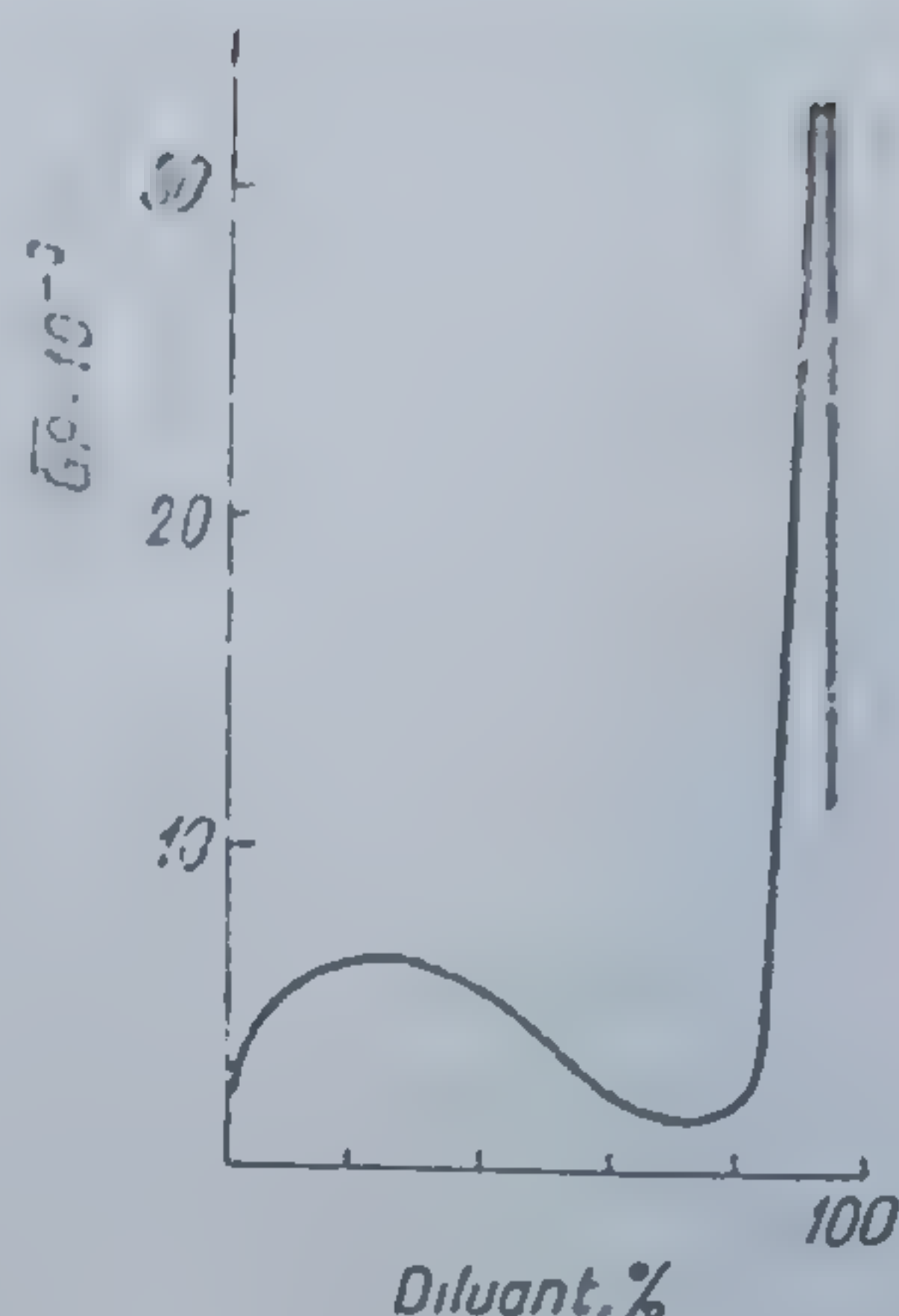


Fig. 95 Dependenta vitezei de concentrația monomerului la polimerizarea stirenului în metanol, la 15°, inițiată prin radiații  $\gamma$  [578]

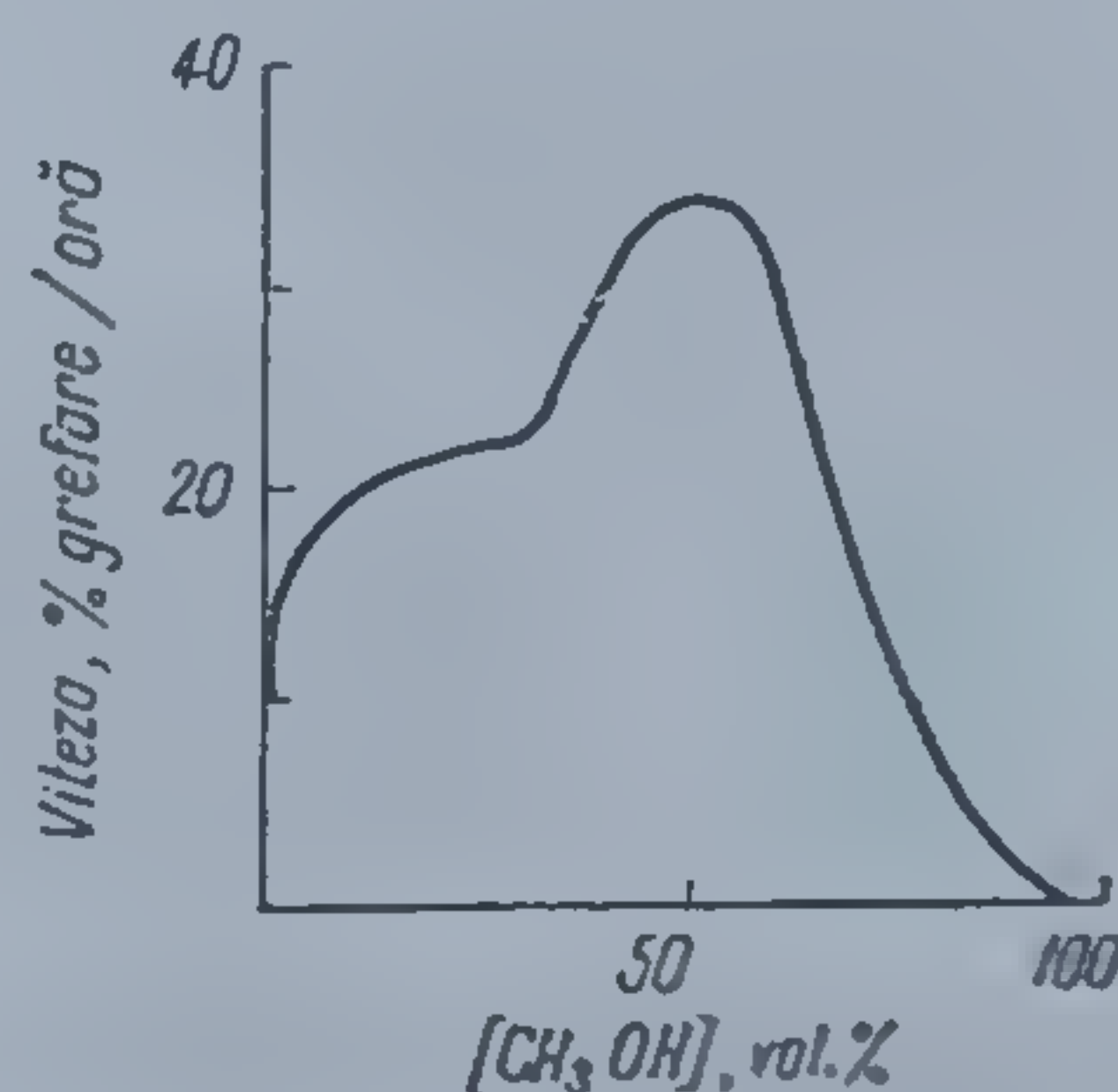


Fig. 96 Dependenta vitezei de grefare a stirenului pe polietenă, funcție de concentrația monomerului, în soluție de metanol [579]



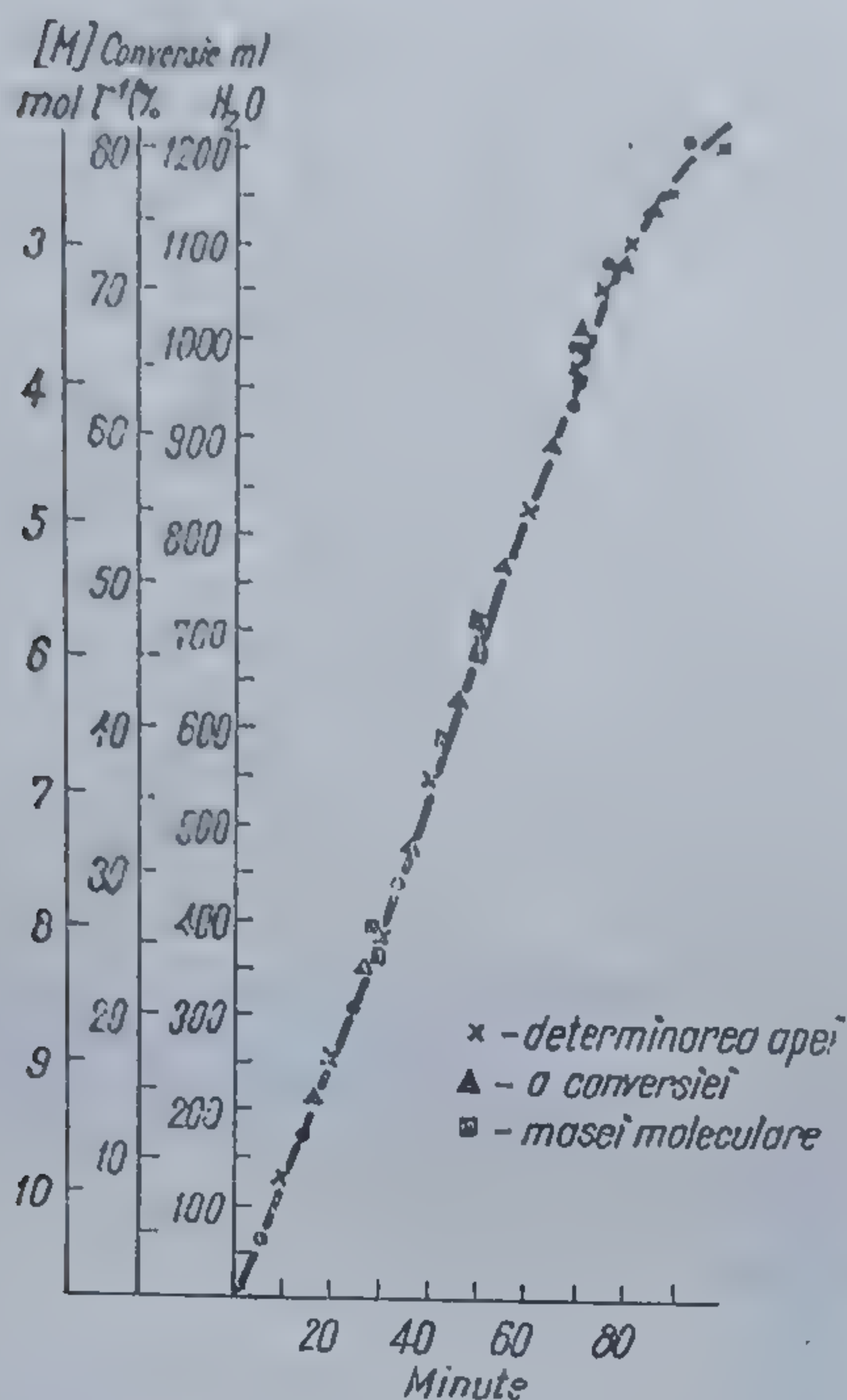


Fig. 97 Curba integrală apă de termostatare — timp, concordantă cu măsurătorile conversiei și masei moleculare, în cazul acetatului de vinil polymerizat în prezența peroxidului de lauril: x — prin determinarea în timp a apei; ▲ — a conversiei %; ■ — a masei moleculare [580]

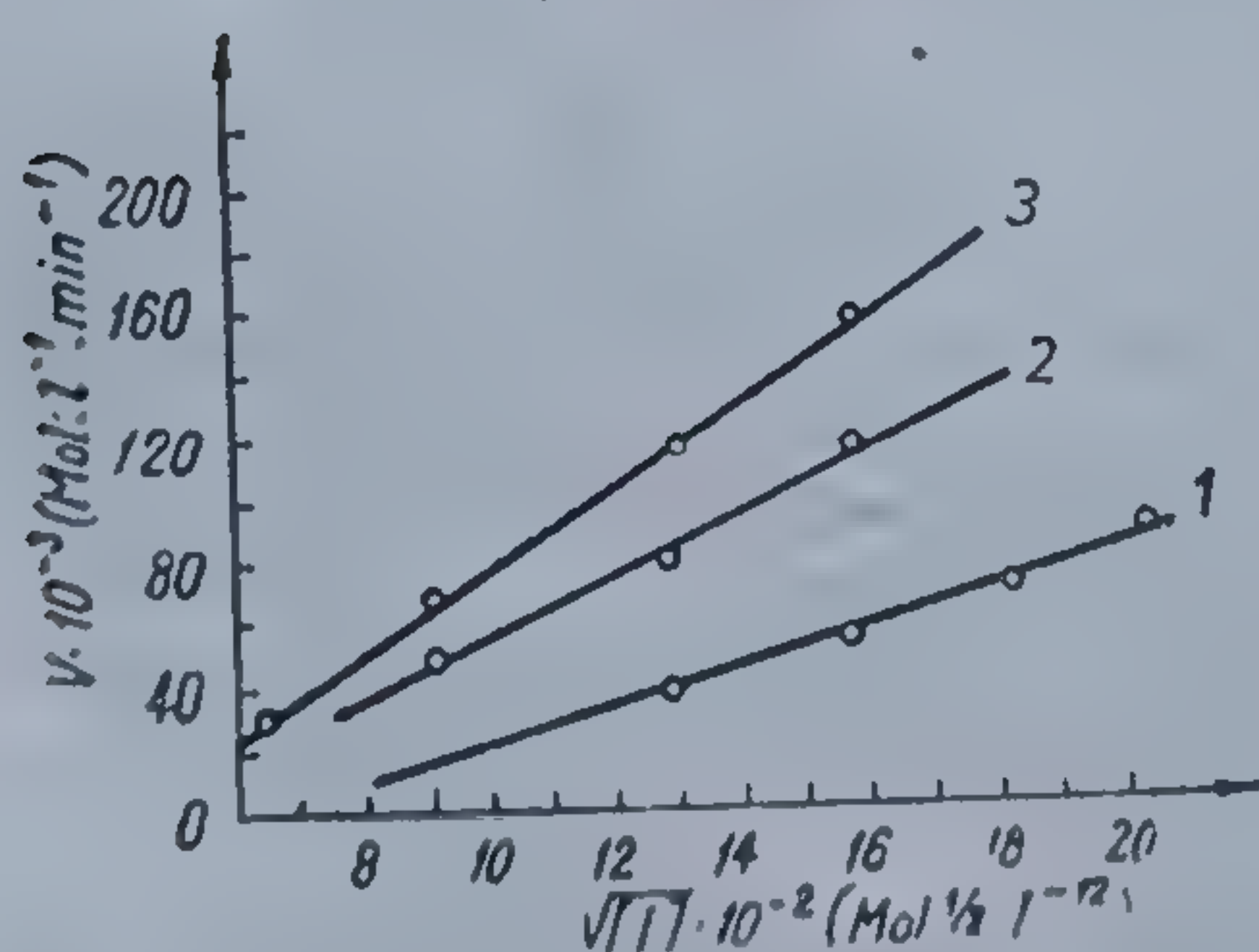


Fig. 98 Dependența vitezei de polymerizare de rădăcina pătrată a concentrației inițiatorului: 1 — peroxid de benzoi; 2 — AIBN; 3 — peroxid de lauroil [580]

viteza reacției de întrerupere, asigurându-se o viteză globală și un grad de polymerizare final, ridicat. Se evită supraîncălzirile, faza apoasă acționând ca un răcitor eficient, provocând disiparea căldurii de reacție și realizând un control mai eficient al polymerizării.

Prin polymerizarea în suspensie se obține un compus macromolecular suficient de pur, caracterizat prin grade de polymerizare medii, mai mici decât cele realizate prin alte metode (ex. procedeul în emulsie). De asemenea gradul de transformare este mai redus. Deși după polymerizarea în emulsie, polymerizarea în suspensie este procedeul cu cea mai largă aplicație industrială, literatura de specialitate oferă foarte puține indicații cu privire la cinetica și mecanismul acestui proces. Datele existente se referă la stadiul inițial al polymerizării când concentrația inițiatorului și monomerului poate fi considerată constantă.

I. A. Schneider și H. Gunesh [580], au pus la punct o metodă permițând tratarea cinetică completă a polymerizării în suspensie, bazată pe evaluarea căldurii de reacție ca funcție de timp. Cunoșcând că raportul fazelor nu influențează mecanismul [581—585], autorii antrenează căldura de reacție cu cantități riguros măsurate de apă de termostatare, necesară pentru menținerea izotermicității procesului. Reprezentând grafic cantitatea de apă utilizată în acest scop, în tot timpul desfășurării reacției, funcție de timp, ei obțin o curbă integrală ce concordă bine cu datele furnizate de măsurarea variației în timp a conversiei și masei moleculare medii (fig. 97). Este astfel posibilă urmărirea polymerizării în perle pe întregul interval de timp



al desfășurării procesului. Din figura 98, rezultă dependența vitezei de polimerizare de concentrația inițiatorului, verificându-se pentru stadiile incipiente ecuația:  $v = k[I]^{1/2}$ .

### 2.5.8.3. Polimerizarea în emulsie

Polimerizarea în emulsie reprezintă un *proces multifazic* în care monomerul se află fin dispersat într-un lichid diluant, de obicei apa, în prezența unui *agent de emulsionare* eficient. *Emulsionanții* sînt substanțe cu însușiri semicoloïdale, de tipul săpunurilor sau altor agenți activi de suprafață. Emulsia se menține sub agitare continuă la temperatura de polimerizare dorită, inferioară temperaturii de fierbere a apei. Spre deosebire de polimerizarea efectuată în mediu omogen, utilizînd solvenți organici, scumpi, inflamabili, incomplet recuperabili, cea în emulsie folosește apa care depășește aceste inconveniente, îndeplinind rol de termoreglare și prezentînd o capacitate calorică mai ridicată. În timpul reacției se formează un *hidrosol*, denumit curent *latex*, ușor agitabil.

Latexurile obținute se folosesc sau ca atare, pentru filme, adezivi, impregnări, mase spumoase, etc., sau se supun coagulării în scopul separării polimerului. Această metodă este astăzi cea mai răspîndită în practica industrială, datorită unor multiple avantaje. Singurul inconvenient constă în impurificarea polimerului cu emulsionant, ceea ce în unele cazuri trebuie evitat.

Polimerizarea în emulsie prezintă o serie de particularități comparativ cu cea realizată în mediu omogen. S-a observat spre exemplu că polimerizarea monomerilor practic insolubili în apă (butadienă stiren, clorură de vinil, izopren), nu are loc dacă se folosesc emulsionanți solizi sau substanțe tensioactive ce conțin doar 8—10 atomi de carbon în moleculă. Procesul, decurge relativ rapid însă, dacă se utilizează substanțe tensioactive care prezintă o grupă polară (de obicei ionogenă) și un lanț alchilic sau arilalchilic hidrofoab conținînd 14—20 atomi de carbon (mersolați, necal, etc.), ce se dispun în mediul de lucru sub formă de micle (Fig. 99). Acest fapt arată că asemenea substanțe îndeplinesc nu numai rolul de stabilizatori ai emulsiei ci participă la polimeri-

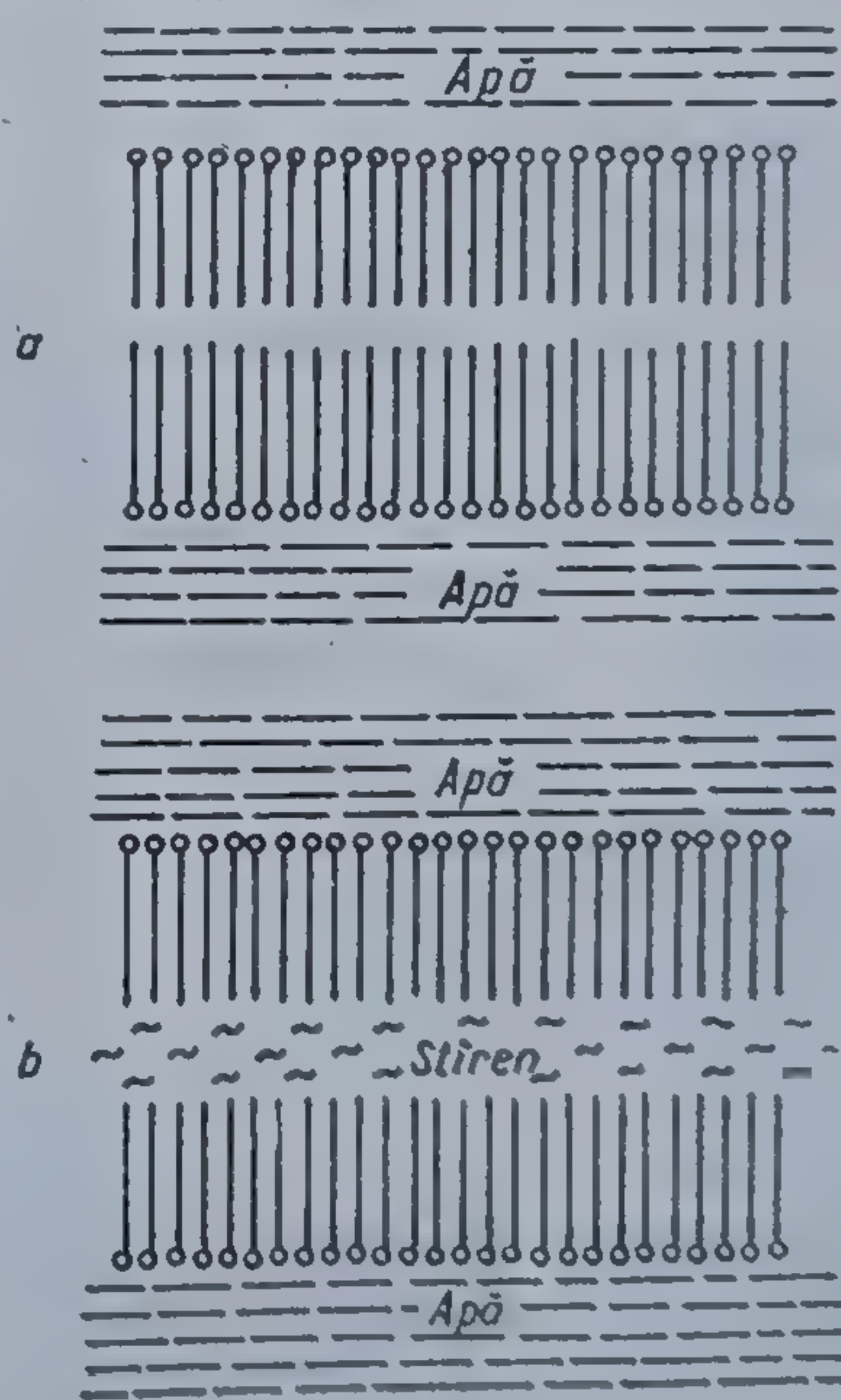


Fig. 99 Micle de săpun cu structură lamelară: a — soluție apoasă; b — emulsie apoasă de stiren [503]



zarea propriu-zisă. O asemenea comportare, este pusă în legătură cu caracterul lor semicolidal.

S-a observat de asemenea că în timp ce dimensiunile picăturilor emulsiei inițiale sînt  $1-10\mu$ , fiind ușor vizibile la microscop, particulele de polimer din latexul final au raza medie sub  $0,1\mu$ . Pe măsura desfășurării procesului se produce deci o creștere a gradului de dispersie, de aproximativ 100 ori.

O altă caracteristică este aceea că la grade de conversie cuprinse între 20—60%, viteza de reacție este independentă de gradul de transformare.

S. S. Medvedev, subliniază că polimerizarea în emulsie, pe lângă importanța sa chimico-tehnologică, mai suscită interes datorită unor particularități ce-o apropie de numeroase procese proprii organismelor vii — vegetale și animale, implicînd participarea unor *detergenți biologici* (lipide, lecitină, etc.). Aceste particularități sînt legate, de faptul, că polimerizarea în emulsie fiind un proces radicalic înlănțuit se desfășoară în particule de dimensiuni mici ce cumulează proprietăți specifice atît corpurilor solide cît și lichide. În legătură cu aceasta se profilează o altă caracteristică a polimerizării în emulsie și anume limita de separare estompată dintre faza polară (apa) și cea nepolară (sau slab polară) ce favorizează desfășurarea atît a reacțiilor radicalice cît și ionice în procesul de polimerizare [586].

Teoria calitativă a polimerizării în emulsie unanim acceptată, se bazează pe lucrările lui W. D. Harkins [588, 589], A. I. Jurjenko [590—594], W. W. Smith și R. H. Ewart [595] și R. N. Howard [596].

În esență, o polimerizare în emulsie, decurge într-un sistem format dintr-un mediu apos, un monomer insolubil în apă, un agent de emulsionare și un inițiator solubil în mediul furnizor de radicali.

Introducînd agentul de emulsionare în apă, în exces, la o concentrație sub cea critică, se formează *agregate micelare*, care în funcție de natura emulsionantului conțin 50—100 molecule săpun (sau un alt detergent) cu diametrul de 50 Å, realizînd o concentrație de  $10^{18}$  micle/ml apă. Prezența micelilor crește considerabil solubilitatea monomerului. Studii cu raze X și difuzia luminii, arată că miclele se dezvoltă mult la adăugarea monomerului, ale cărui molecule se interpun printre lanțurile hidrocarbonate ale detergentului. Cantitatea de monomer, prezentă în mediul de reacție este însă mult mai mare decît cea care poate fi preluată de miclele de săpun și din această cauză cele mai multe dintre moleculele sale rămîn sub formă de picături, mult mai mari ca dimensiuni decît miclele ( $\sim 10.000$  Å). Pentru cantități de monomer curent folosite în polimerizările în emulsie, rezultă aproximativ  $10^{11}$  picături/ml fază apoasă. Inițial cea mai mare cantitate de monomer se află sub formă de picături macroscopice, iar concentrația în detergent este maximă. Calculele arată că la concentrații uzuale de emulsionant (1—2%) și monomer, (40—60%) numărul micelilor de emulsionant/ml este de ordinul  $10^{18}$ , iar cel al picăturilor este de  $10^8$  ori mai mic. Totodată diametrul lor este de aproximativ 1000 ori mai mare. Rezultă că suprafața totală a micelilor este de aproximativ 100 de ori mai mare decît cea a picăturilor de monomer. Schematic procesul umflării micelilor de săpun datorită



pătrunderii monomerului rezultă din figura 100. Micelele fiind puternic umflate de faza apoasă vor permite difuzia liberă a inițiatorului dizolvat în ea. Introducerea acestuia (apă oxigenată, persulfat de potasiu) în emulsie, este urmată de descompunerea în radicali sau radical-ioni, proces intensificat ulterior datorită prezenței ionilor reducători sau oxidanți formați, care intensifică transferul de electroni, generând noi radicali. În cazul folosirii persulfatului de amoniu, la 50°C, în polimerizarea stirenului se formează  $10^{13}$

radicali  $\dot{\text{S}}\text{O}_3^-/\text{ml}$  apă la concentrații curente ale inițiatorului. Radicalii formați reacționează imediat cu micile cantități de monomer dizolvate în faza apoasă, transformându-se în ion-radicali sulfat-organici. După efectuarea reacției promotorul radicalic conține drept parte componentă o moleculă organică și datorită echilibrului dinamic ce se instaurează între agentul de emulsionare micelar și cel dizolvat molecular, el poate fi încorporat în micelă. Conform teoriei lui W. D. Harkins [588, 589] și Smith-Ewart [595], în interiorul micelii partea organică a radicalului intrat întâlnește o concentrație mare a monomerului solubilizat care favorizează creșterea rapidă a lanțului.

Odată polimerizarea începută sistemul trece într-o stare de modificare continuă a echilibrului. Cantitățile de monomer dizolvate micelar, consumate prin polimerizare, sînt imediat înlocuite cu altele ce difuzează rapid din picăturile de monomer relativ mari, sau chiar din alte micelle în care polimerizarea nu s-a declanșat. Micelele în care s-a inițiat polimerizarea poartă denumirea de micelle active. Acestea se umflă treptat din cauza prezenței lanțurilor macromoleculare.

Spre exemplu, conducînd polimerizarea stirenului la 50°C se constată că o micelă care a suferit atacul unui radical își mărește într-un minut volumul inițial de aproximativ 250 ori. Creșterea unei asemenea micelle este însoțită de formarea unei noi interfețe polimer-apă, în care moleculele emulsionantului se absorb în faza apoasă. Ca rezultat, condiția de echilibru dintre agentul emulsionant dizolvat molecular și cel micelar se anulează, micellele se despart spre a restabili valoarea de echilibru a concentrației emulsionantului dizolvat molecular. În procesul de formare a fiecărei particule de polimer, dispar numeroase micelle. Totuși numai o mică parte din micellele inițiale sînt transformate în polimer, astfel că latexul final conține aproximativ  $10^{15}$  particule/ml apă. Procesul formării particulelor de polimer constă în absorbția continuă a agentului de emulsionare la suprafața celor formate în stadiile inițiale astfel, că final, după ce s-au realizat conversii de aproximativ 10—20% în mediul de reacție nu mai există micelle și deci procesul formării a noi particule încetează. Polimerizarea într-o micelă sau într-o

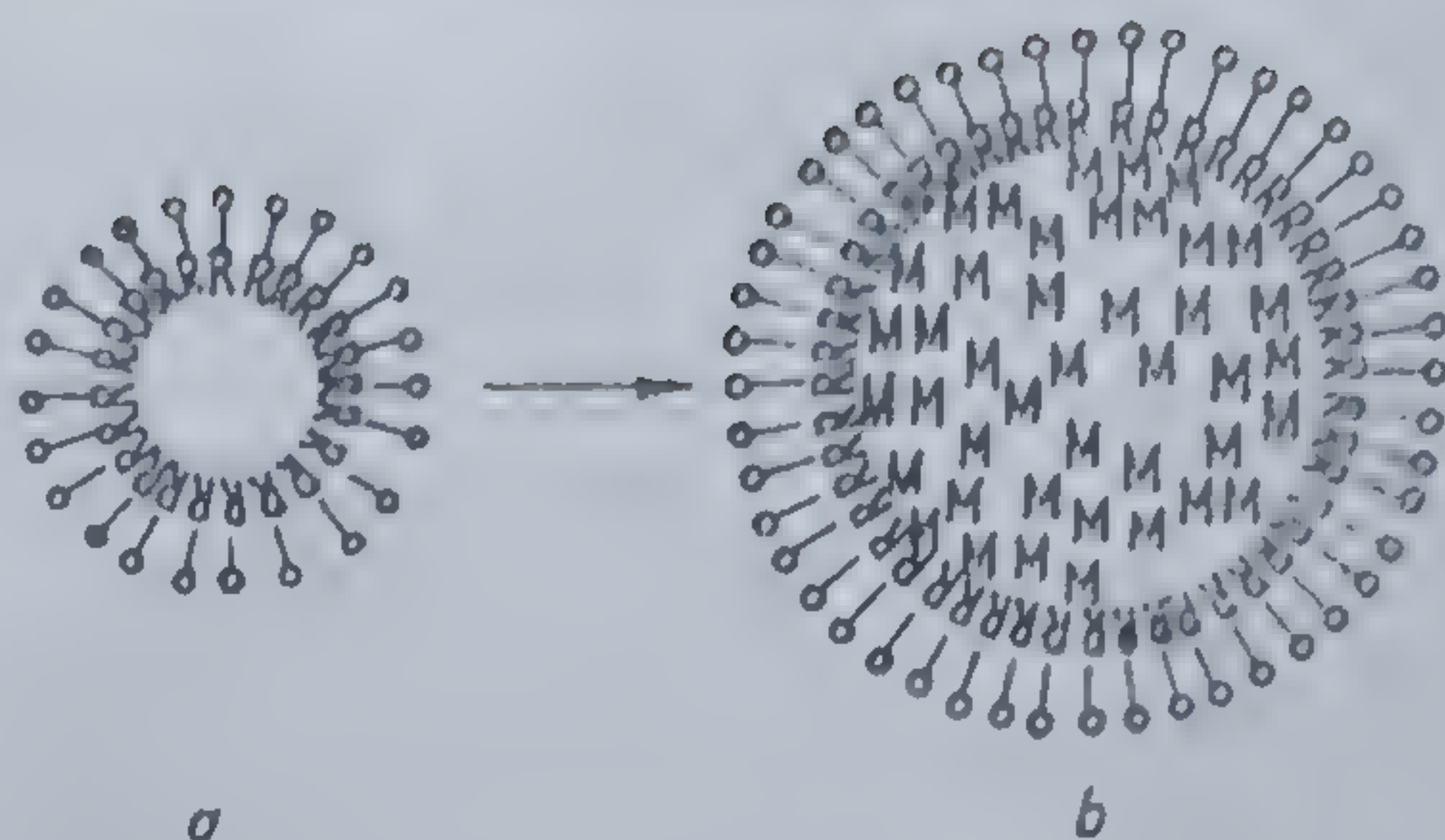


Fig. 100 Umflarea micelii detergentului cu monomer: a — micela inițială; b — micela umflată cu monomer [587]



particulă de polimer, în acest stadiu, nu epuizează cantitatea de monomer ce-o are la dispoziție, din cauza forțelor osmotice care permit difuzia unor cantități din monomerul picăturilor prin faza apoasă spre particulele de polimer, asigurând menținerea în exces a cantității ce se consumă în reacție. Admițând că particulele de monomer sînt suficient de mici (menținute printr-o agitare eficientă), înlocuirea monomerului consumat prin reacție, pe calea difuziei, în scopul respectării condiției echilibrului dinamic ce se manifestă în fiecare moment, constînd în umflarea particulelor de polimer pe seama unor cantități suplimentare de monomer, este încă suficient de rapidă rezultă că picăturile de monomer vor dispărea din amestecul de reacție înainte ca polimerizarea să fie completă. În aceste condiții procesul de sinteză al polimerului este ușor atenuat, în final fiind posibile conversii mari. Distrugerea echilibrului procesului se repetă de un număr de ori, pînă cînd întreaga cantitate de monomer s-a consumat. Schematic un asemenea mecanism se redă în figura 101. Într-un sistem în care decurge polimerizarea în emulsie, o macromoleculă trebuie privită ca o unitate în continuă creștere, întrucît:

- 1) polimerul apare în stare încolăcită (în orice caz nu complet întinsă);
- 2) există într-o stare puternic umflată, caracterizată printr-o vîscozitate avansată;
- 3) echilibrul intern este reglat de existența săpunului, în sfîrșit
- 4) aprovizionarea cu monomer este încă mare, datorită procesului de difuzie.

Deși există și posibilitatea unei inițieri termice, în polimerizarea în emulsie se folosește de cele mai multe ori o sursă de radicali liberi. Radiațiile  $\gamma$  și fotoliza compușilor fotosensibili, sînt cîi doar accidental utilizate. De cele mai multe ori radicalii se obțin pe cale chimică. Astfel persulfatii, sînt buni inițiatori conducînd la radicali-ioni organici prin descompunere, caracterul lor anionic prevenind difuzia în micle sau particule încărcate negativ, atunci cînd se folosesc agenți de emulsionare anionici. Întrucît acești radicali-ioni sînt inițiatori eficienți ai polimerizării în emulsie, este posibil ca ei să declanșeze chiar polimerizarea monomerilor insolubili în apă.

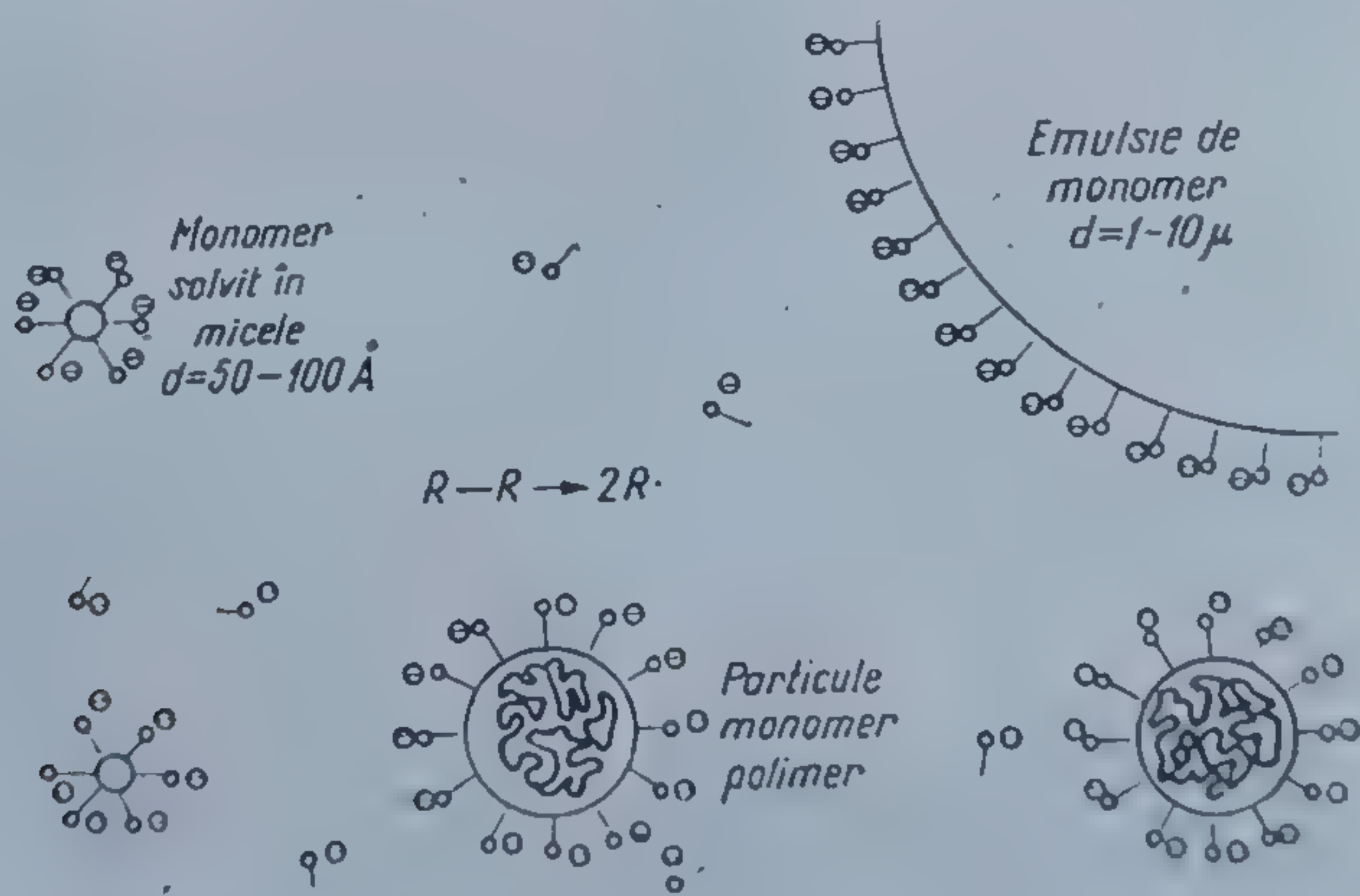


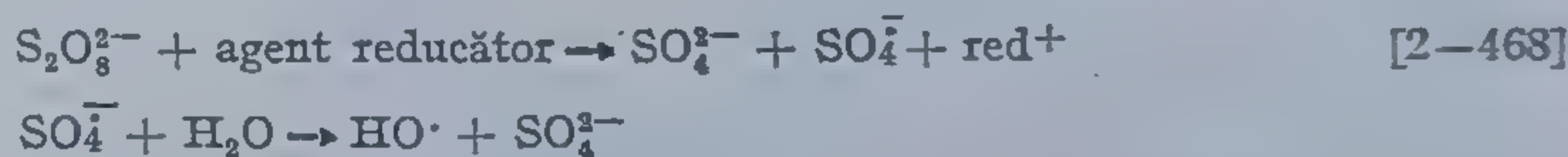
Fig. 101 Reprezentarea schematică a mecanismului de reacție în primele stadii ale polimerizării în emulsie [587]



Alți inițiatori utilizați la realizarea polimerizării în emulsie sînt peroxizii a căror descompunere radicalică s-a dovedit chiar mai eficace în acest caz decît în sistem omogen. Dovada a fost făcută prin determinarea vitezei de descompunere a hidroperoxidului de cumen care la polimerizarea în emulsie este de cîteva ori mai mare decît la polimerizarea în soluție a stirenului. Explicația rezultă din considerarea unui fenomen interfacial: prin descompunerea hidroperoxidului se formează doi radicali dintre care unul singur organic, de tip  $RO\cdot$ . Acesta va trece în faza organică în timp ce fragmentul anorganic  $HO\cdot$  va rămîne în cea apoasă, unde poate participa la reacții ulterioare. Rezultă că radicalii intră în faza organică unul cîte unul, așa cum se întîmplă în cazul inițiatorilor solubili în apă.

Printr-un studiu comparativ al comportării inițiatorilor în procesele de polimerizare în emulsie s-a constatat că cei redox necesită energiile cele mai mici de activare (10 Kcal/mol față de aproximativ 17 Kcal/mol cerute de ceilalți inițiatori) pentru formarea radicalilor liberi, la temperaturi relativ joase [599].

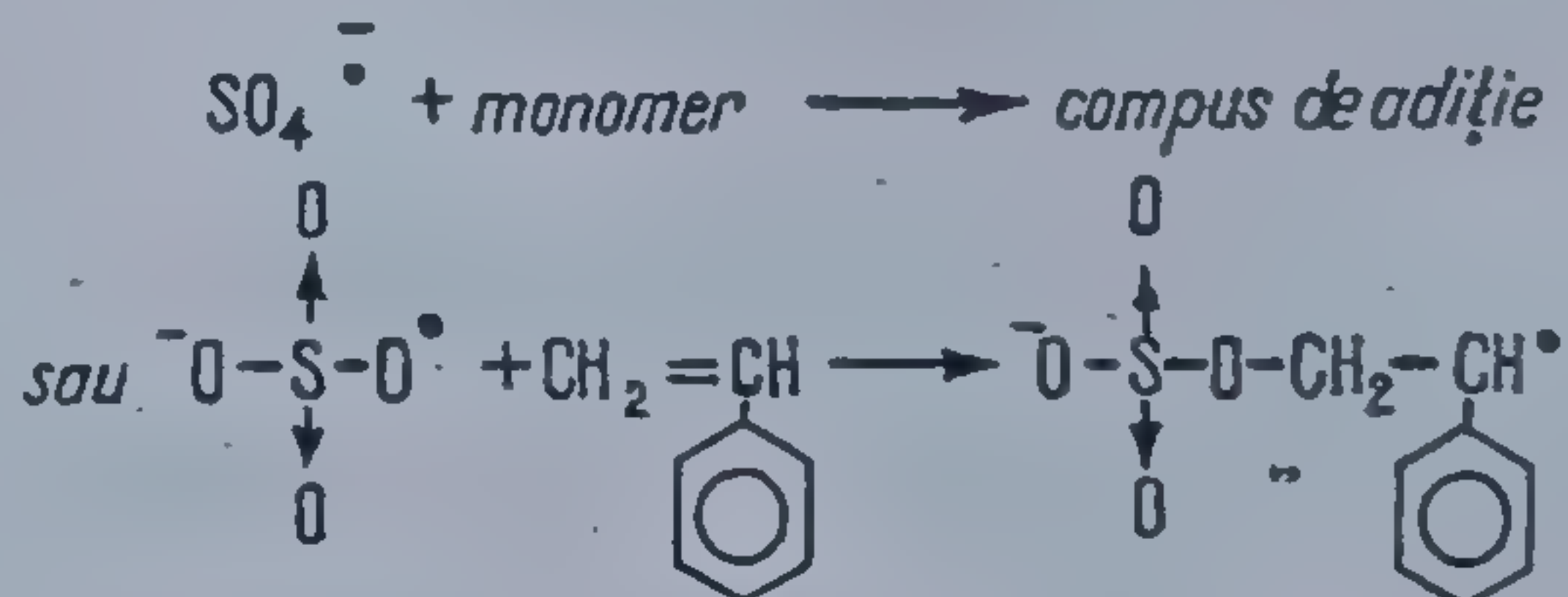
Utilizarea persulfatilor în sisteme redox de inițiere a polimerizării în emulsie se bazează pe reacțiile:



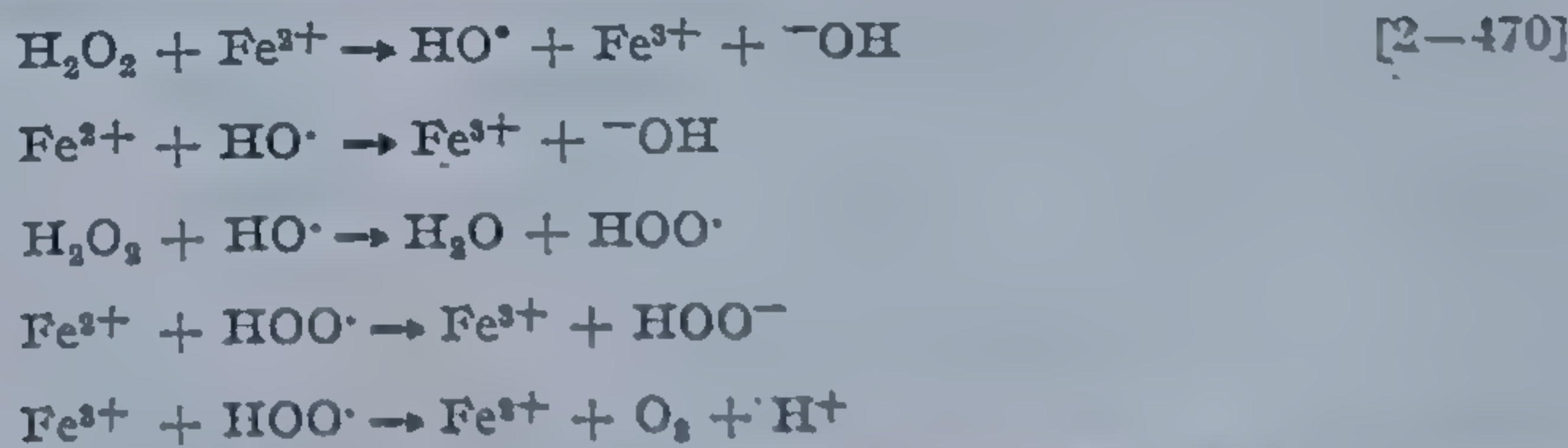
cînd agentul reducător este  $S_2O_3^{2-}$ :



Inițierea:



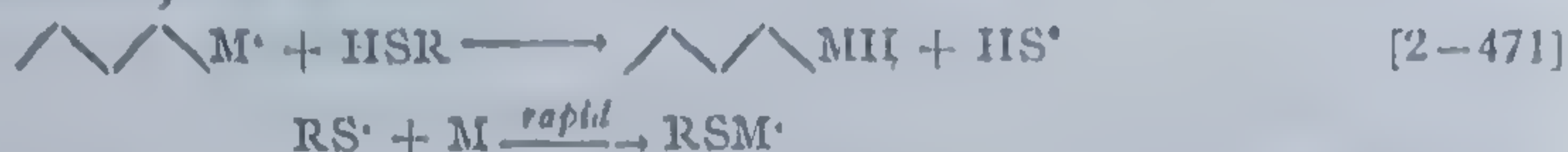
În cazul sistemului apă oxigenată-ion feros reacțiile sînt:



De multe ori alături de cele patru componente principale ce alcătuiesc sistemul polimerizării în emulsie (faza apoasă, monomerul, inițiatorul și agentul de emulsionare) se introduce și a cincea denumită adesea modifi-cator. Modificatorul e de obicei un agent de transfer de lanț, care se introduce



în scopul reglementării masei moleculare. El poate fi spre exemplu mercaptan și în acest caz reacțiile sînt:



Faza a doua a acestei reacții nu afectează viteza, fiind relativ rapidă. Structura modifierului se alege în funcție de tipul concret de polimerizare în emulsie.

Pe același principiu este posibilă inițierea *polimerizării inverse în emulsie* [600]. În acest caz se folosește un monomer hidrofîl, de obicei sub formă de soluție apoasă, emulsionat într-o fază continuă uleioasă, inițiatorul fiind solubil în ea. Compușii macromoleculari astfel obținuți se prezintă ca rețele vîskoase, formate din particule de polimer hidrofîl, umflat în apă, compri-mate submicroscopic, dispuse coloidal în faza uleioasă continuă. Mărimea medie a acestor rețele este ceva mai mică de 0,05  $\mu$ . Mecanismul polimerizării inverse în emulsie, așa cum rezultă din figura 102 este contrar celui normal, reprezentat în figura 100.

În concluzie se poate spune că în cazul polimerizării în emulsie, procesul inițiat în miclele detergentului ce conțin monomer solubilizat, se desfășoară în volumul particulelor latexului format, independente unele față de altele. Concentrația monomerului în acestea, la conversii importante este practic constantă, ca urmare a difuziei moleculelor sale prin faza apoasă din picături, către particulele latexului. Mărimea particulelor emulsiei crește pe măsura creșterii conversiei, dar de la o anumită valoare a acesteia (~20%) numărul lor nu se mai modifică. Noi micle nu se mai pot forma în sistem deoarece aria totală a suprafeței particulelor crește, iar concentrația emulsionantului în faza apoasă scade sub concentrația critică a miclelor. Acestea

din urmă există doar în primele stadii ale procesului, ulterior detergentul micelar se absoarbe la suprafața particulelor latexului. La sfîrșitul procesului picăturile de monomer încep să dispară și viteza polimerizării devine strict dependentă de concentrația acestuia.

Plecînd de la această reprezentare a polimerizării în emulsie W. V. Smith și R. H. Ewart au definit teoria cantitativă a acestui tip de proces, care ulterior a căpătat o largă răspîndire. Una dintre problemele esențiale ale acestei teorii privește numărul de radicali liberi aflați într-o particulă oarecare a latexului. Acest număr  $n$ , este diferit pen-

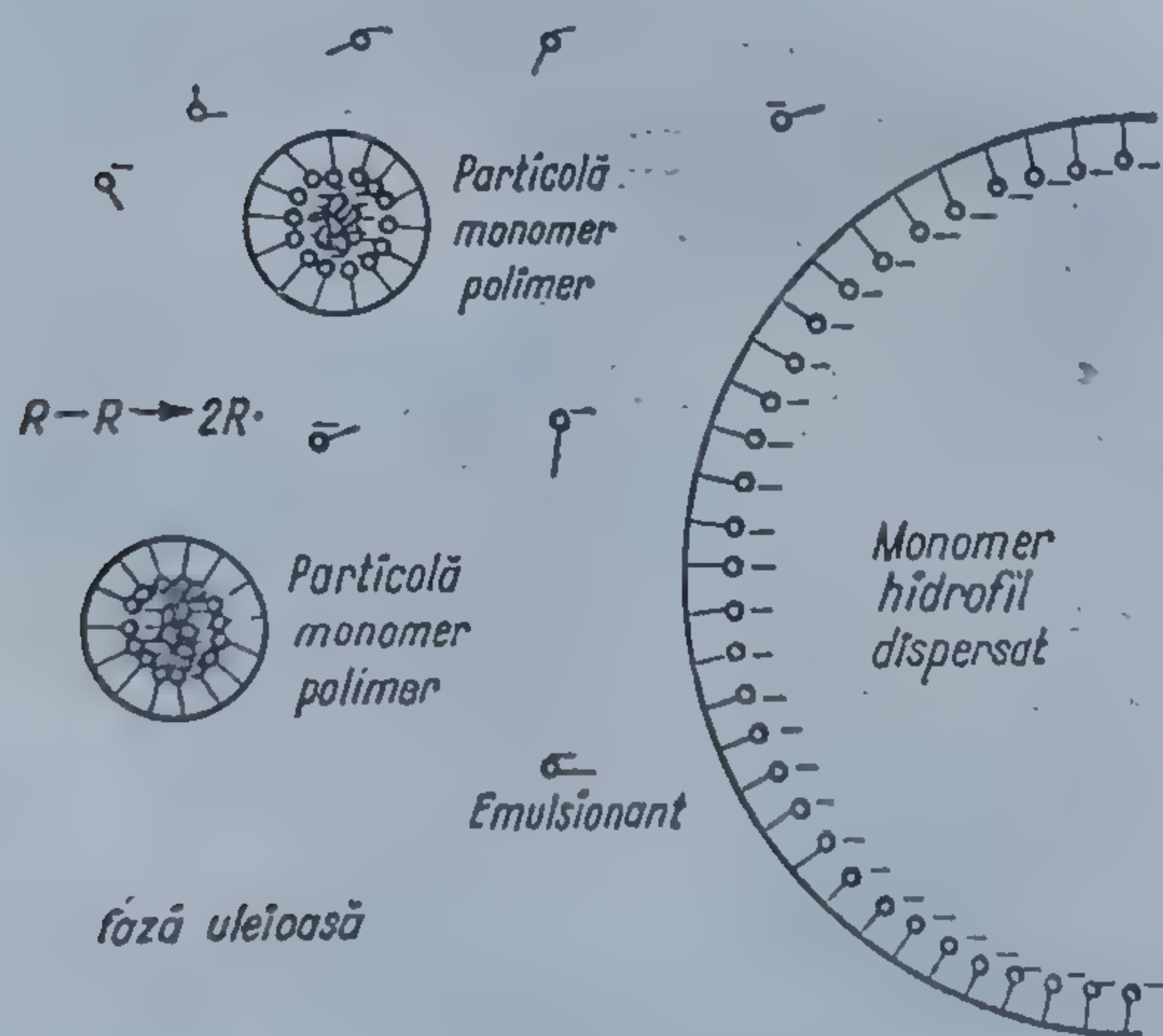


Fig. 102 Reprezentarea schematică a mecanismului polimerizării inverse în emulsie [599]



tru diferite particule, dar apreciind că volumele acestora sînt mici, el nu poate fi prea mare.

În calculele lor Smith și Ewart iau în considerare trei cazuri posibile, pentru desfășurarea polimerizării în emulsie în particulele monomer-polimer:

**Cazul 1:** Viteza de intrare a radicalilor în particule este mică, iar cea de ieșire mare. Acesta e un caz puțin probabil căci macroradicalul nu va putea difuza din particulă cu o viteză mai mare decît a unui radical mic ce intră în ea.

**Cazul 2:** Viteza de ieșire sau întrerupere a macroradicalilor este mult mai mică decît cea de intrare. Deci, viteza procesului de polimerizare va fi descrisă de expresia proprie polimerizării în bloc:

$$v_p = k_2[M][k_0fI/k_3]^{1/2} \quad [2-472]$$

**Cazul 3:** Viteza de întrerupere este mult mai mare decît cea de intrare sau ieșire a macroradicalilor în și din particulă. Aceasta corespunde probabilității ca în fiecare moment în particulă să existe maximum un radical ce poate suferi procesul de creștere, sau nici unul, deci numărul mediu de radicali  $\bar{n}$  ce revin unei particule de latex este 1/2. Deci, dacă sistemul conține  $N$  particule de latex, jumătate din ele va conține cîte un macroradical, iar restul nu vor conține de loc. Aceasta înseamnă că prin captarea unui radical din faza apoasă de către particulă, în ea vor apare lanțuri de polimer, iar intrarea unui al doilea radical conduce obligatoriu la întrerupere. Rezultă deci pentru viteza de polimerizare:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M] \frac{N}{2} \quad [2-473]$$

Mărirea concentrației inițiatorului nu induce accelerarea vitezei de polimerizare, deși masa moleculară a polimerului format în aceste condiții, va fi afectată. Ecuația [2-473] poate fi utilizată pentru calculul masei moleculare, presupunînd că nu se produc reacții de transfer. Viteza de descompunere a inițiatorului, notată cu  $\rho$  în aceste condiții, este dată de:

$$\rho = k_0[I]$$

unde  $[I]$  — concentrația inițiatorului, iar  $k_0$  — constanta descompunerii;  $N/\rho$  — va exprima durata de creștere a lanțului, iar masa moleculară va fi  $k_2(M/\rho)$ . Orice creștere a lui  $[I]$  determină mărirea valorii  $\rho$  și deci micșorarea masei moleculare.

O relație între numărul de particule formate și concentrația inițială a agentului emulgator și a inițiatorului a fost exprimată de către Smith și Ewart prin:

$$N = k([E]A_E)^{3/5}(\rho/\mu)^{2/5} \quad [2-474]$$

unde:  $[E]$  — concentrația emulsionantului g/ml;  $A_E$  — aria ocupată de un gram de agent de emulsionare;  $\rho$  — viteza de formare a radicalului;  $\mu$  — viteza de creștere a particulei. Unul dintre factorii ce complică utilizarea acestei ecuații este dependența vitezei de creștere de mărirea parti-



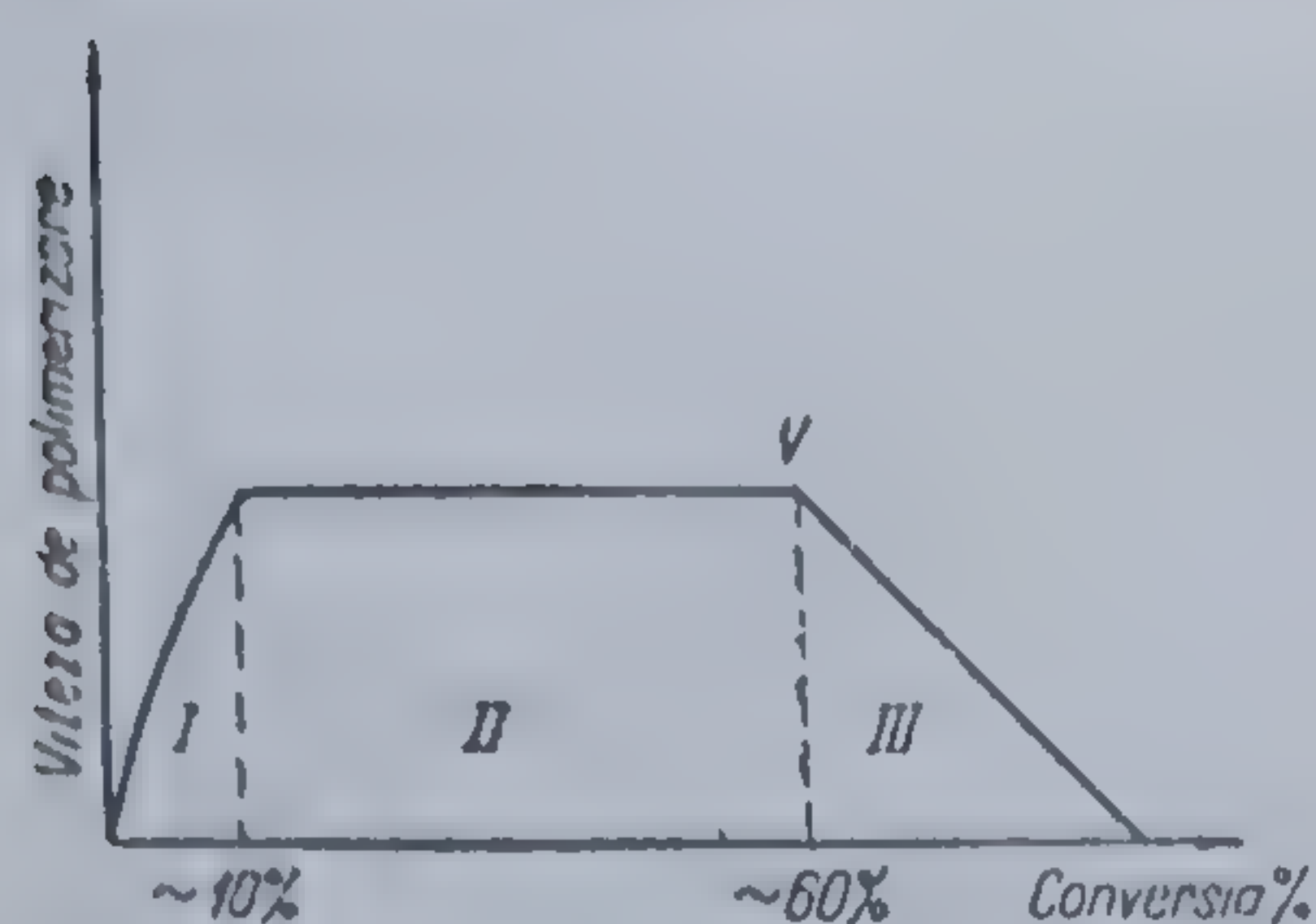


Fig. 103 Variația vitezei de polimerizare cu gradul de conversie, la polimerizarea în emulsie [601]

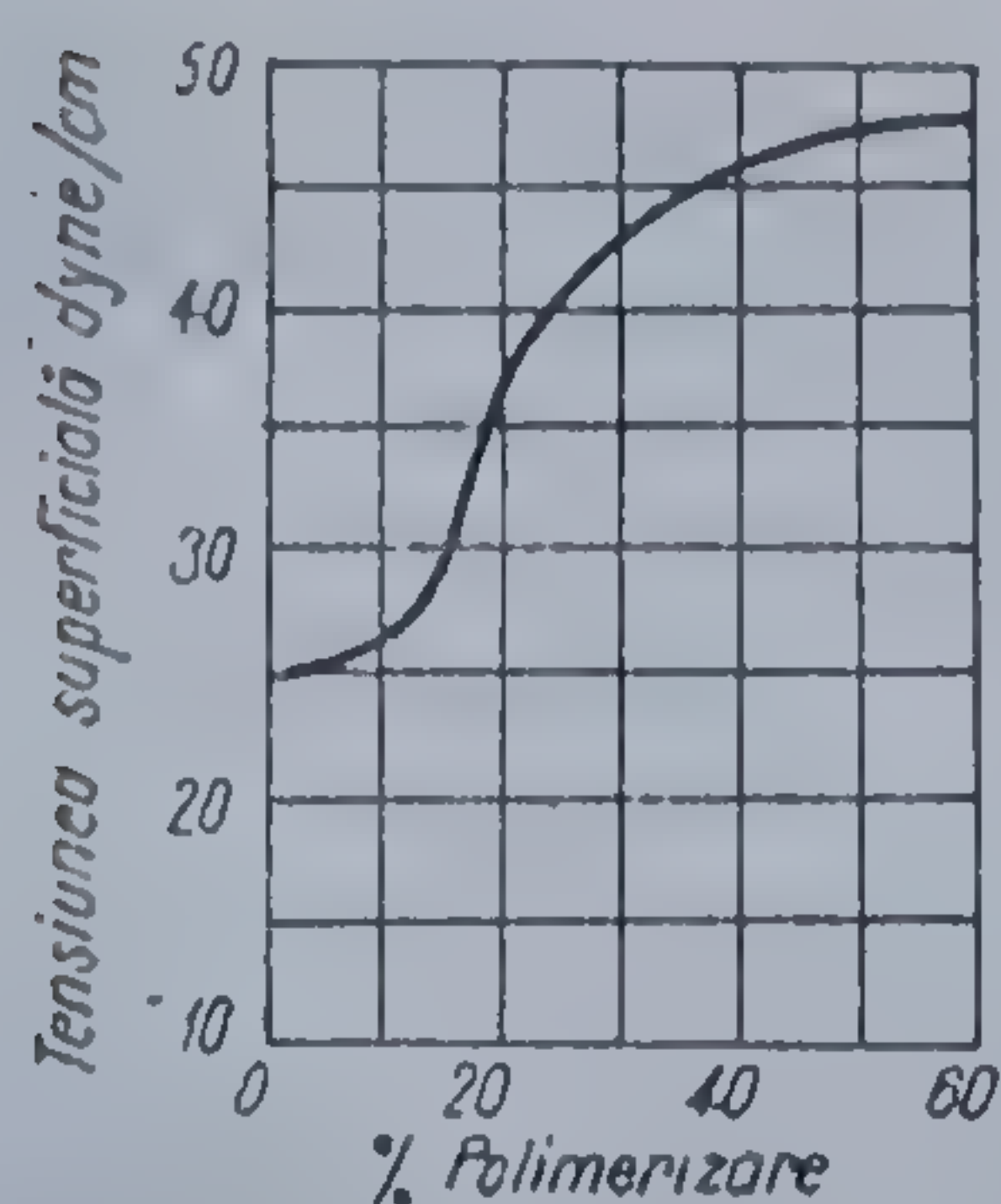


Fig. 104 Variația tensiunii superficiale cu gradul de conversie [601]

culelor [601]. În legătură cu determinarea valorii  $k$ , Smith și Ewart apelează la o serie de presupuneri. Astfel una dintre ele a fost că radicalii nu vor intra în particulele latexului atât timp cât mai există micelle, găsind astfel o valoare  $k = 0,53$ ; o a doua că atât micellele cât și particulele vor concura în privința radicalilor și deci  $k = 0,37$ . Experimental s-a găsit pentru  $k$  valoarea 0,4.

H. Gerrens [600] a verificat cinetica propusă de Smith și Ewart excluzând riguros oxigenul din mediul de reacție și găsind trei domenii distincte pe curba reprezentând relația conversie-viteză: primul, definit prin ecuația:

$$v_2 = k_2[M][N/2] \quad [2-475]$$

care verifică datele lui W. V. Smith și R. H. Ewart; al doilea, caracterizat printr-o ecuație ce conține o altă constantă  $k_1 = k_2 (N/2)f$ :

$$v_2 = k_1[M]/f \quad [2-476]$$

Tranziția dintre domeniile 1 și 2 corespunde gradului de conversie la care picăturile de monomer dispar, viteza fiind în acest caz de ordinul întâi căci raportul monomer-polimer scade. În cel de al treilea domeniu, viteza crește continuu întrucât, pe de o parte, particulele fiind deja mari durată

între două intrări succesive ale radicalilor are o valoare cuprinsă între intrarea celui de al doilea radical și începutul întreruperii, iar pe de altă parte viscozitatea mediului crescând este favorizat efectul Trommsdorff, diminuând viteza de întrerupere din cauza micșorării mobilității macroradicalilor în creștere. Cele trei domenii distincte ce se manifestă în timpul polimerizării în emulsie rezultă din figura 103, iar modificarea tensiunii superficiale din figura 104.

Teoria lui W. V. Smith și R. H. Ewart prezintă următoarele limitări:

1) Este aplicabilă numai în domeniul liniar al dependenței viteză-conversie;

2) Valori extreme ale temperaturii, concentrația inițiatorului și raportul monomer-apă modifică numărul și mărimea particulelor;

3) Pentru monomerii a căror solubilitate în apă este mai mare decât a stirenului (monomer utilizat de Smith—Ewart ca model), teoria probabil nu este aplicabilă;



4) Polimerizarea este controlată de procesul de difuzie, fapt omis de autori ;  
 5) Trebuie să se ia în considerare și capacitatea de solvire a polimerului în monomer. Dacă acesta nu se dizolvă continuu va fi posibilă apariția de noi particule ;

6) Monomerii de tip alilic se întrerup succesiv prin reacții de transfer de lanț. În aceste condiții, adăugarea unor cantități mai mari de inițiator va determina o creștere a valorii  $v_2$ .

B. M. E. V a n d e r H o f f redă creșterea particulelor prin ecuația :

$$\Delta v / \Delta t = k d^n \quad [2-477]$$

în care  $d$  — diametrul particulei. Exponentul  $n$  scade, pe măsura ce particulele cresc ca dimensiuni. S-a constatat că particulele mici, cresc mai repede decât cele mari când  $n < 3$  ; invers când  $n > 3$  are loc creșterea mai rapidă a particulelor mari.

Ecuația inițială exprimată de W. V. S m i t h și R. H. E w a r t pentru regimul staționar, poate fi scrisă sub o altă formă, propusă de V a n d e r H o f f. Particulele latexului conținând  $n$  radicali, se pot forma pe două căi : prin intrarea radicalului într-o particulă cu  $n - 1$  radicali și din particule conținând  $n + 2$  radicali, datorită recombinației. În acest caz viteza formării a  $N_n$  particule de latex, conținând  $n$  radicali, va fi :

$$\Delta N_n / dt = [v_1 \cdot N_A v] N_{n-1} + [k_3(n+2)(n+1) / N_A v] N_{n+2} \quad [2-478]$$

iar vitezele de dispariție determinate de trecerea lor în particule conținând  $(n + 1)$  și  $(n - 2)$  radicali :

$$-\Delta N_n / dt = [v_1 N_A v] N_n + [k_3 n(n-1) / N_A v] N_n \quad [2-479]$$

În stare staționară :

$$[v_1 N_A v] N_{n-1} + [k_3(n+2)(n+1) / N_A v] N_{n+2} = [v_1 N_A v + k_3 n(n-1) / N_A v] N_n \quad [2-480]$$

unde :  $v_1$  — viteza de inițiere ;  $k_3$  — constanta vitezei de întrerupere ;  $v$  — volumul unei particule de latex ;  $N_A$  — numărul lui Avogadro.

Rezolvarea matematică a ecuației [2-480] aparține lui W. H. S t o c k m a y e r care obține cu ajutorul funcțiilor Bessel de forma I [601] :

$$z \equiv \frac{\bar{n}}{a/4} = \frac{I_0(a)}{I_1(a)} ; a = 4(v_1/2k_3)^{1/2} N_A v \quad [2-481]$$

unde  $\bar{n}$  — numărul mediu de radicali dintr-o particulă ;  $I_0$  și  $I_1$  — funcțiile Bessel de ordinul 0 și 1 în raport cu argumentul. Din aceste ecuații rezultă că determinarea concentrației în radicali, în regim staționar, se poate face prin :

$$[R\cdot]_s = \bar{n}N/N_A = z(v_1/2k_3)^{1/2} \quad [2-482]$$



deci viteza de inițiere a polimerizării și gradul de polimerizare, vor fi:

$$v_i = z(v_1 k_2^2 / 2k_3)^{1/2} [M] \quad [2-483]$$

$$\overline{GP} = z(2k_2^2 / v_1 k_3)^{1/2} [M] \quad [2-484]$$

unde  $z$  — coeficient fracționar.

Ecuațiile [2-482]—[2-484] se deosebesc de cele ce caracterizează polimerizarea în soluție prin factorul  $z$ , determinat de gradul de separare al sistemului de reacție într-un număr mare de particule discrete, independente unele de altele. Evident, dacă  $z = 1$  o asemenea „particulă” va reprezenta întregul sistem de reacție, iar procesul va decurge după legile polimerizării radicalice obișnuite în soluție. În acest caz  $a$  este mai mare ca 10. Pe măsura scăderii parametrului  $a$ ,  $z$  cresc, viteza de polimerizare și masa moleculară a polimerului de asemenea cresc. Cercetarea unor serii de funcțiuni Bessel a arătat [601] că micșorarea lui  $a$  pînă la valori sub 0,1 conduce la asemenea valori  $\bar{n}$  (număr de radicali ce revine la o particulă a latexului) care practic nu se deosebesc de cele stabilite de Smith și Ewart ( $n = 1/2$ ).

Teoria lui Smith și Ewart, dezvoltată de Howard, Stockmayer, Gerrens și Van der Hoff, prezintă un deosebit interes întrucît cu ajutorul ei s-au stabilit legile modificării numărului de radicali în particulele izolate ale latexului, mici ca dimensiuni în funcție de condițiile polimerizării. Concluziile sale nu sînt însă valabile pentru cercetarea proceselor reale de polimerizare în emulsie, ce decurg în prezența agenților de emulsionare ionici [604, 605].

S. S. Medvedev, consideră că datele teoriei lui Smith—Ewart sînt insuficiente pentru a cuprinde întreaga sferă de fenomene ce concură la efectuarea polimerizării în emulsie. El consideră că neajunsul principal al teoriei amintite, referitoare la polimerizarea în emulsie în prezența emulsionanților ionici este caracterul discret ce se conferă particulelor latexului.

S. S. Medvedev, emite următoarea teorie valabilă în aceste condiții [586, 602, 603]: chiar în stadiul inițial al polimerizării are loc formarea particulelor latexului care apar din miclele emulsionantului și monomerul dizolvat. Particulele de latex sînt termodinamic stabile ca de altfel și miclele. Procesele ce apar în ele, legate de formarea polimerilor, distrug stabilitatea sistemului, ceea ce corespunde în fapt unei comportări de grup molecular. Natura de grup se manifestă prin aceea că straturile de absorbție monomoleculară, constînd din molecule de emulsionant, depuse la suprafața particulelor latexului, sînt formate dintr-un număr mare (40—100) de micle primare. Ca urmare aceasta produce creșterea particulelor și limitarea numărului lor. Particulele latexului posedă din acest motiv stabilitate mai ridicată comparativ cu cea a miclelor dizolvate. Totuși straturile de absorbție de la suprafața particulelor de latex păstrează într-o anumită măsură capacitatea de schimb interfazic, astfel că procesele de polimerizare ce decurg în diferite particule sînt intercondiționate. Această presupunere este confirmată de date referitoare la modificarea numărului de particule, a suprafeței lor totale și a diametrului la diferite grade de conversie ale stirenului și metacrilatului



de metil (fig. 105, 106) [586]. Se observă că numărul de particule scade puternic pe măsura creșterii gradului de polimerizare, suprafața totală a particulelor rămâne constantă, iar diametrul lor mediu este proporțional cu gradul de conversie. S-au obținut în acest sens rezultate privind polimerizarea metacrilatului de metil și izoprenului.

În afară de aceasta s-a arătat că în condițiile independenței numărului de particule ale latexului de gradul de conversie al monomerului, așa cum admite teoria lui Smith—Ewart, suprafața totală a particulelor nu este în întregime acoperită cu detergent ceea ce ar favoriza lipirea lor. Faptele experimentale la care apelează S. S. Medvedev, impun renunțarea la principiul caracterului discret al particulelor latexului și considerarea polimerizării în emulsie dintr-un alt punct de vedere.

Un alt neajuns al teoriei lui Smith—Ewart, reliefat de S. S. Medvedev este că ea se întemeiază pe polimerizarea stirenului în prezența persulfatului de amoniu, inițiator solubil în apă, când radicalii formați sînt imediat înglobați în micle. Există însă numeroase procese de polimerizare, utilizînd sisteme inițiatoare, sau inițiatori solubili în hidrocarburi. În acest caz radicalii nimeresc în particulele latexului împreună cu monomerul, unde are loc inițierea.

Teoria Smith—Ewart ignorează dependența reacției de inițiere de proprietățile fizico-chimice ale suprafeței particulelor latexului la care se referă scăderea barierei de activare, efectul de sare, dependența vitezei de inițiere de natura emulsionantului și pH-ul mediului. Existența încărcărilor la suprafața particulelor și stratului de difuzie a contraionilor favorizează intensificarea formării radicalilor primari. Tabela 107, arată că energia totală de activare a polimerizării în emulsie ( $E_{total}$ ) a stirenului este cu 5—10 Kcal/mol mai mică decît la procesele conduse în masă sau soluții, iar energia de inițiere ( $E_{in}$ ) cu 7—14 Kcal/mol.

Influența efectelor de încărcare a particulelor este semnalată de asemenea într-o lucrare recentă a lui J. W. Breitenbach și colab. [604]. Ei arată, prin determinarea electroforetică a direcției de deplasare

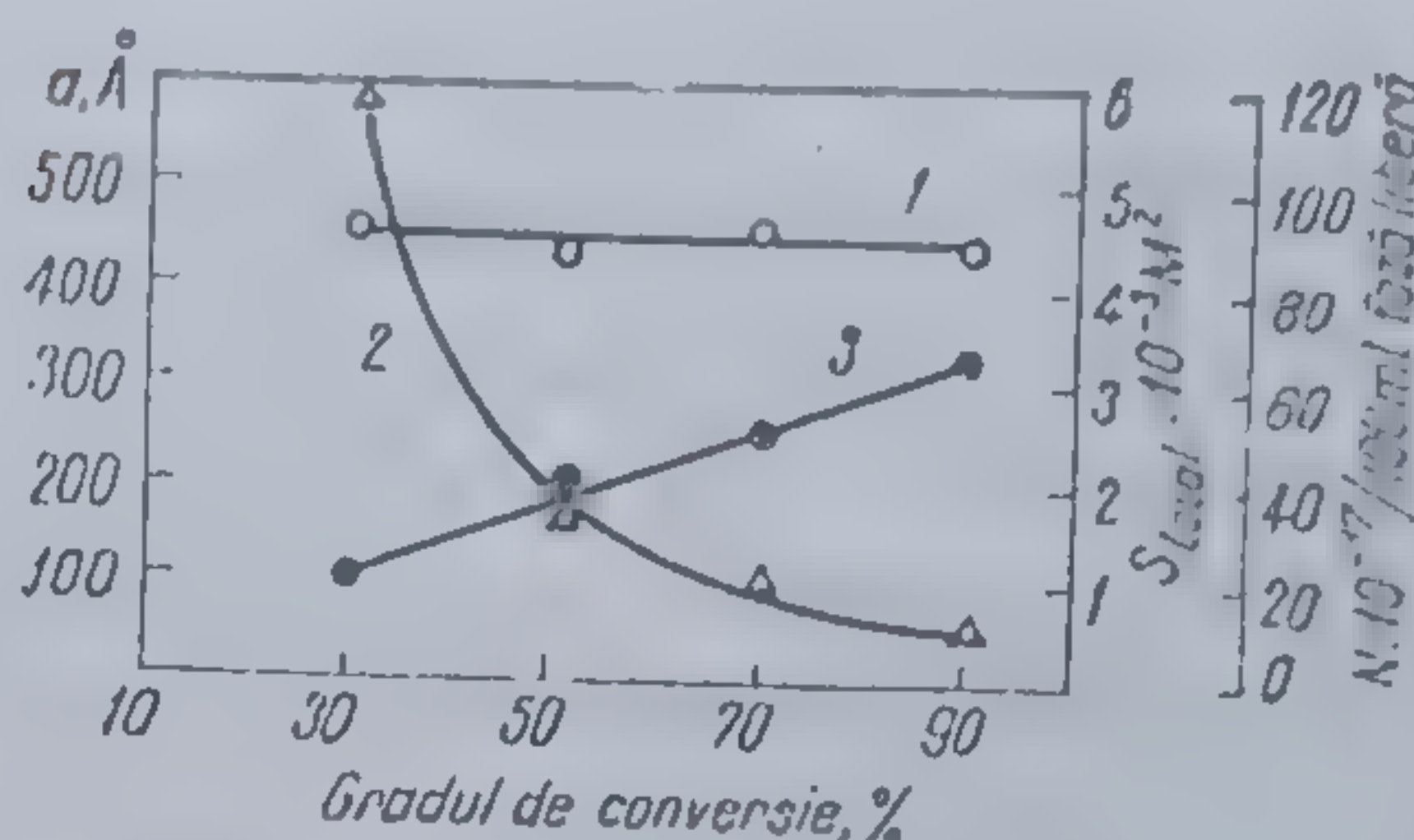


Fig. 105 Dependența diametrului  $d(1)$  numărului de particule  $N(2)$  și suprafeței totale  $S_{total}$  (3) de gradul de conversie al stirenului [586]

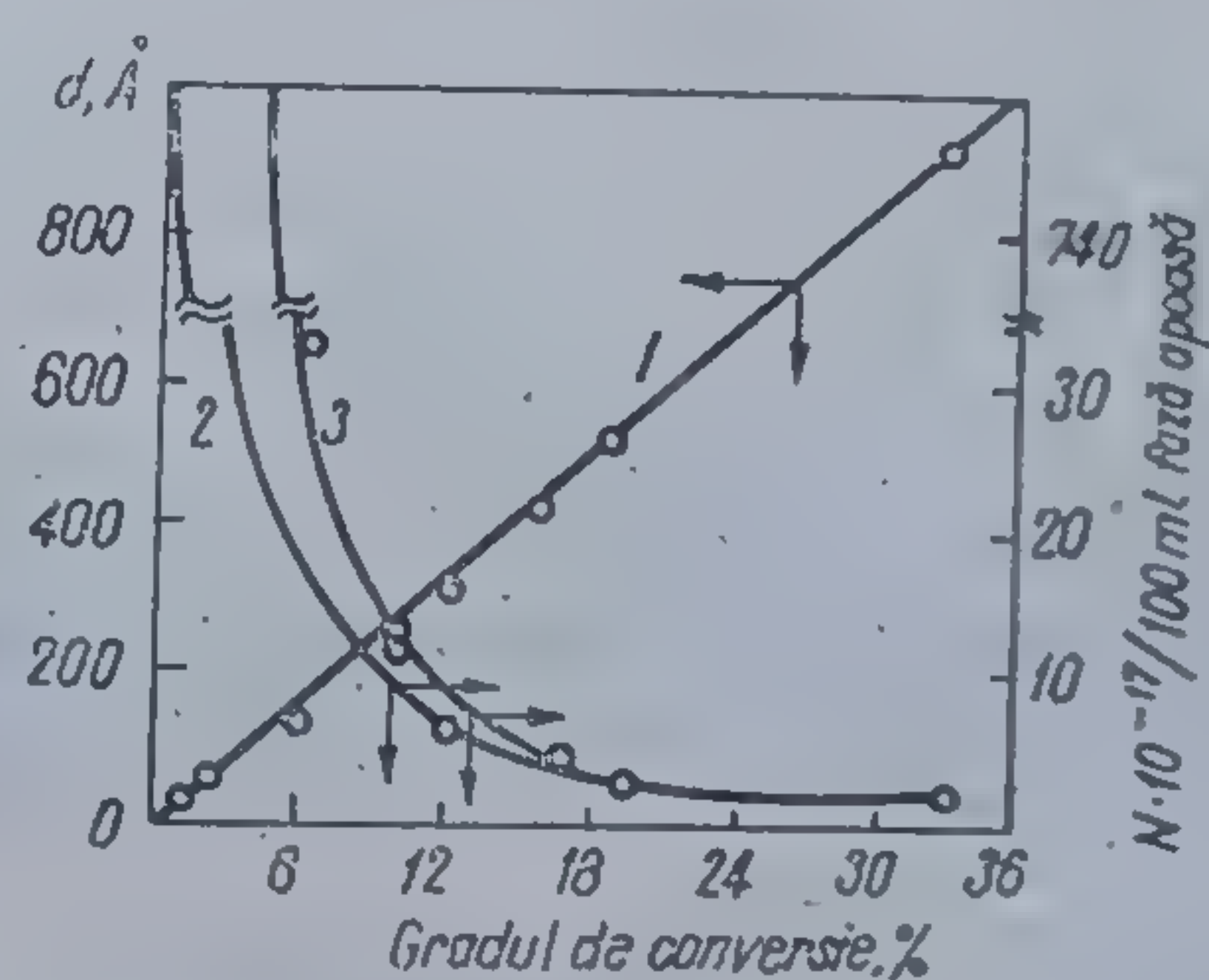


Fig. 106 Dependența diametrului  $d(1)$  și numărului particulelor latexului  $N(2,3)$  de gradul de conversie al metacrilatului de metil, la diferite raporturi inițiale monomer: soluție emulsionant [586]



Tabela 107

Compararea energilor de activare ale polimerizării stirenului în masă și emulsie [586]  
(Kcal/mol)

| Condițiile polimerizării   | $E_{total}$ | $E_{in}$ |
|--|-------------|----------|
| Inițiator: peroxid de benzoil ( $0,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l)                 | 21          | 25       |
| în „masă” sau hidrocarburi   | 11          | —        |
| în emulsie: laurat de sodiu (4,7%)   | 16          | 20       |
| emulsionant MK* (5%)   |             |          |
| Inițiator: hidropoxid de butilizopropilbenzen ( $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) | 17,7        | 26       |
| în „masă” sau hidrocarburi   | 14,7        | 19       |
| în emulsie: emulsionant MK (5%)  |             |          |
| Inițiator: AIBN ( $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l)                                 | 21          | 32       |
| în „masă” sau hidrocarburi   | 14          | 19       |
| în emulsie: emulsionant MK (1%)  |             |          |

\* Emulsionant MK — săruri de sodiu ale sulfoacizilor din seria grasă  $C_{15}H_{31}SO_2Na$ .

a particulelor latexului, că în latexuri în care concentrația electrolitului (emulsionantului ionic și un adaus electrolitic) este sub cea care asigură viteze maxime de reacție, se favorizează încărcarea cu electricitate pozitivă a particulelor, iar la concentrații mai mari decât aceasta, încărcarea negativă. În domeniul corespunzător vitezei maxime se produce o inversiune a încărcării (tabela 108).

Tabela 108

Polimerizarea în emulsie a stirenului, la  $50^\circ C$ ; raportul în greutate stiren : fază apoasă = 1 : 3; inițiator AIBA—Cl ( $\alpha\alpha'$  elorură de azobisizobutiroamidiniu  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l; emulsionant cetil trimetilamoniu bromură  $4 \cdot 10^{-2}$  mol/l; electrolit adăugat KBr, concentrații variabile [605]

| KBr<br>(mol/l) | Viteza inițială<br>(%·min <sup>-1</sup> ) | KBr<br>[mol/l] | Viteza inițială<br>[%·min <sup>-1</sup> ] |
|----------------|---|----------------|---|
| 0              | 0,925                                     | 0,02           | 0,990**                                   |
| 0,002          | 0,930                                     | 0,04           | 0,925***                                  |
| 0,01           | 0,960                                     | 0,1            | 0,900                                     |
| 0,01*          | 0,960                                     | 0,2            | 0,900                                     |

\* Electrolit străin  $CaCl_2$

\*\* Valoare medie între patru încercări concordante

\*\*\* Valoare medie între două încercări concordante

Cercetări special conduse, au demonstrat că în emulsie viteza descompunerii inițiatorilor în radicali liberi este mai mare decât la polimerizarea în masă sau omogenă, dovedind că descompunerea se produce la suprafața particulelor latexului. În baza rezultatelor obținute pe un interval larg de concentrații a monomerilor, emulsionanților și inițiatorilor a fost posibilă o nouă



reprezentare a legităților și particularităților toпочimice ale polimerizării în emulsie [590—596; 607, 608].

Una dintre particularitățile cinetice ale polimerizării în emulsie este constanța vitezei sale pînă la grade de conversie relativ ridicate (pînă la dispariția moleculelor de monomer). Luînd în considerare că reacția de inițiere decurge la suprafața particulelor și în condițiile schimbului interfazic dintre particule, a apărut ideea că straturile absorbante formate din moleculele agentului de emulsionare, reprezintă factorul esențial ce determină cinetica procesului.

Rolul straturilor absorbante depuse la suprafața particulelor nu se reduce numai la asigurarea stabilității și la creșterea numărului de radicali primari, ci se manifestă și în determinarea locului unde decurge polimerizarea. Dacă se admite că reacțiile dintre radicalii primari și monomer decurg rapid, iar difuzia moleculelor mari lent, se poate considera că procesul de polimerizare se efectuează în întregime în apropierea suprafeței de separare, într-o zonă îngustă formată din straturi monomoleculare de emulsionant. Lărgimea acestui domeniu este determinată de condițiile de difuzie și rămîne constantă în timpul procesului, pînă la dispariția picăturilor de monomer.

O altă particularitate a acestor procese, este existența unei acțiuni interfazice dintre particulele individuale ale latexului. S. S. M e d v e d e v, face în legătură cu aceasta presupunerea că, întreaga cantitate de detergent (săpun) este aceeași în sistem și deci polimerizarea cu emulsionanți ionici poate fi privită ca un proces omogen. Deci se poate admite un sistem obișnuit de reacții de polimerizare radicalică, raportînd concentrațiile tuturor reactanților la unitatea de fază apoasă.

S-a stabilit, în cazul unui număr mare de monomeri (stiren, izopren, metacrilat de metil, clorură de viniliden, cloropren) în prezența numeroșilor emulsionanți și inițiatori, că funcție de condițiile de lucru, viteza de polimerizare  $\Delta q/dt$  ( $q$  — cantitatea de polimer raportată la unitatea de fază apoasă) poate rezulta din relații ca cele reprezentate în figura 107. Se consideră că dreapta 1 (Fig. 107) caracterizează procesele ce decurg în prezența inițiatorilor puțin solubili, ce intră în particule împreună cu monomerul. Deci:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(I)^{1/2}[E](M) \quad [2-485]$$

unde: (I) concentrația inițiatorului în zona straturilor limită; [E] concentrația emulsionantului în faza apoasă (concentrația reactanților în volumul propriu-zis al particulelor este redată prin paranteze rotunde, cea în fază apoasă prin paranteze drepte).

Gradul mediu de polimerizare se exprimă prin:

$$\overline{GP} = k_1(M)/(I)^{1/2} \quad [2-486]$$

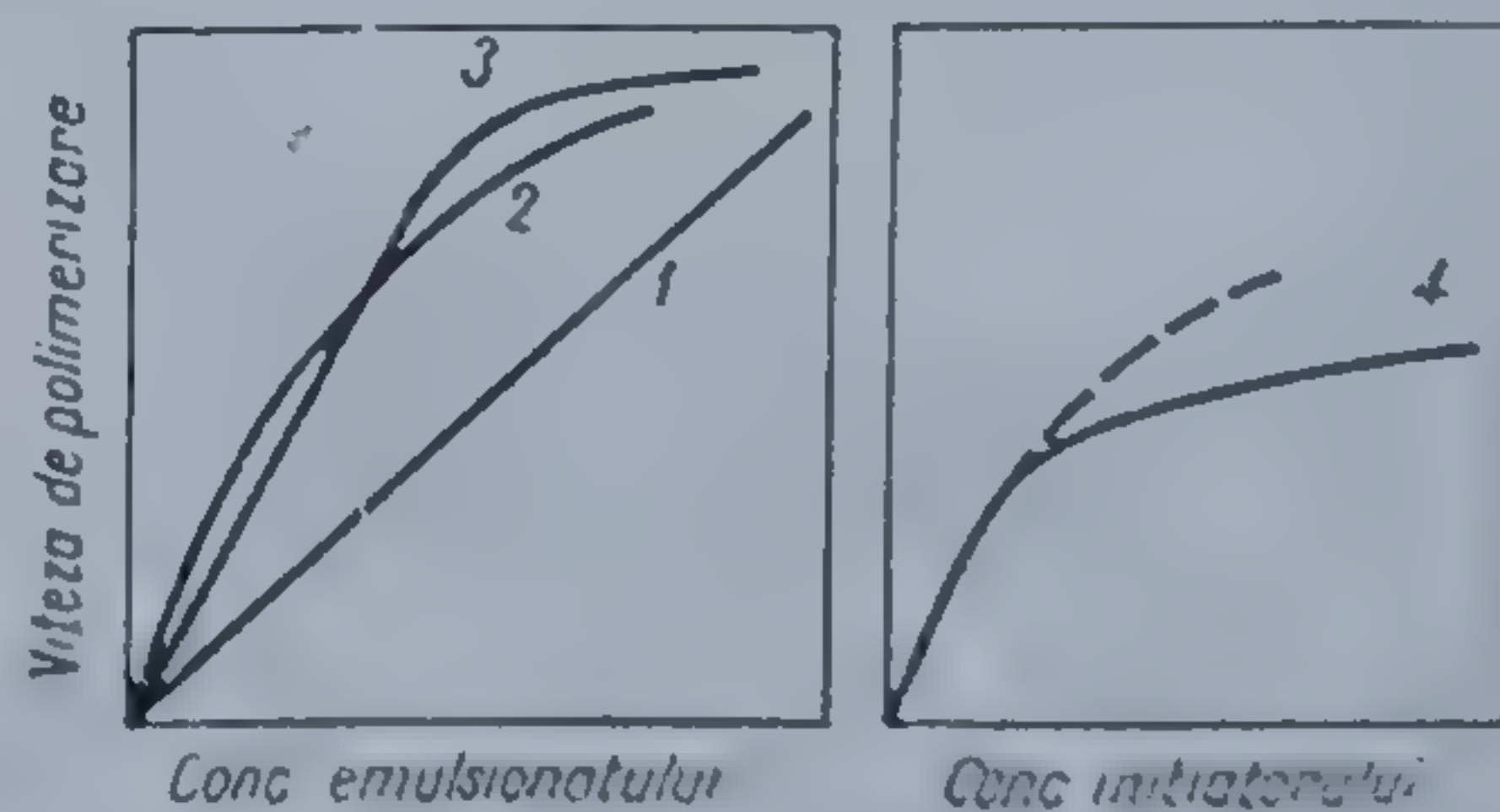


Fig. 107 Dependența vitezei totale a polimerizării în emulsie de concentrația emulsionantului și inițiatorului [586]



La concentrații mari ale emulsionantului (curba 3, Fig. 107) viteza devine independentă de concentrația acestuia, datorită formării la suprafața particulelor de latex, a straturilor polimoleculare de detergent. În domeniul dependenței liniare a vitezei de  $[E]$  se produce acoperirea incompletă a suprafeței particulelor cu stratul monomolecular format din moleculele emulsionantului.

Viteza proceselor, în condițiile formării radicalilor primari în fază apoasă este exprimată prin curba 2, figura 107. Viteza captării radicalilor în zona de graniță a particulelor latexului, depinde de cantitatea de agent de emulsionare, prezentă în sistem. De aceea:

$$\frac{\Delta q}{dt} = k_2 [I]^{1/2} [E]^{1/2} (M) \quad [2-487]$$

unde  $[I]$  și  $[E]$  concentrația inițiatorului și emulsionantului în fază apoasă,

$$\overline{GP} = k'_2 \frac{[E]^{1/2} (M)}{[I]^{1/2}} \quad [2-488]$$

Se observă că în toate cazurile, concentrația inițiatorului apare la puterea  $1/2$ , ceea ce este caracteristic numai concentrațiilor relativ mici (curba 4). Prin creșterea concentrației inițiale a inițiatorului, alături de întreruperea macroradicalilor în creștere, are loc și terminarea prin radicali primari. La concentrații mari ale inițiatorului, ultima reacție devine preponderentă și viteza de polimerizare nu depinde de concentrația acestuia.

L. G. Melkonean și alții [608], pornind de la teoria lui S. S. Medvedev, studiind forma micelilor obținute în medii emulsionate, dezvoltă noi reprezentări privind particularitățile topochemice ale acestui tip de polimerizare. Autorii remarcă, în urma unei analize critice a datelor existente, referitoare la forma, dimensiunile și mecanismul formării micelilor, o multitudinea de reprezentări în virtutea cărora particulele detergentului, prezent la polimerizarea în emulsie, pot fi sferice, lamelare, sub formă de bastonașe, sau ca două monede lipite între ele, cu structură ordonată sau dezordonată.

După părerea autorilor [608], cauza obținerii micelilor de forme și dimensiuni diferite este neechivalența constituirii lor. La concentrații critice procesul de formare al micelilor de emulsionant conduce la obținerea unor lamele de grosime bimoleculară al căror diametru este egal cu înălțimea; din acest motiv forma lor este aproape sferică. Crescând concentrația emulsionantului, diametrul micelii crește în oarecare măsură și ea capătă formă lamelară. Diametrul său optim este determinat de echilibrul forțelor de difuzie și întinderea intermoleculară a moleculelor bifilare de emulsionant în micelă. Creșterea ulterioară a concentrației de detergent, conduce la mărirea numărului de micelle și corespunzător la micșorarea volumului „liber” al fazei apoase, ceea ce intensifică forțele de interacțiune dintre suprafețele polare ale micelilor. La o concentrație determinată a micelilor, începe procesul de structurare. Rezultă că elementul de bază al micelii este un cilindru turtit de grosime bimoleculară format în limitele concentrației critice și a unei concentrații ce-o depășește mult ca valoare pe aceasta. La concen-



trații depășind mult valoarea critică, sistemul se saturează cu micle, urmînd procesul de structurare în direcții perpendiculare pe planul miclelor lamelare sub acțiunea unor *presiuni negative de despicare*, exercitate între dipoli identici încăreți. Astfel, funcție de concentrația detergentului și condițiile formării lor, miclele pot lua forme și dimensiuni diferite.

Legitățile reglării proprietăților latexurilor și polimerilor emulsionați sînt determinate de o serie de particularități ale miclelor și straturilor de emulsionanți.

Sistemele emulsionate, diferă de celelalte sisteme heterogene, prin aceea că limita de separare dintre faze (micelă-apă, picătură monomer-apă, particula monomer—polimer—apă), reprezintă nu o suprafață obișnuită de separare, ci un strat de emulsionant cu structură apropiată de a unui cristal lichid, bidimensional, dar mai puternic orientat. Stratul monomolecular, de grosime determinată, constă din *fragmente hidrofili, hidratate și hidrofobe* ce pot acționa atît individual, cît și simultan. Solubilizarea substanțelor poartă un caracter selectiv; întotdeauna există o limită de separare, deci o diferență față de dizolvarea obișnuită a substanțelor. Moleculele dizolvate sînt polarizate și orientate dirijat, atît în raport cu molecula emulsionantului ca și unele față de altele. Din acest motiv, în micle și în straturile emulsionantului, moleculele dizolvate efectuează doar deplasări limitate în cadrul aceluiași strat, sau se pot infiltra în volumul particulei polimer—monomer. Efectul de polimerizare — orientare a stratului de emulsionant crește reactivitatea substanței dizolvate și creează condiții pentru efectuarea unor reacții colective.

Se cunoaște că în miclele și straturile emulsionanților ionogeni, raportul dintre numărul moleculelor de monomer solubilizate și cel al moleculelor emulsionantului, variază în limitele 0,4—4. Pe măsura creșterii lanțului hidrocarbonat al detergentului acest raport crește. În baza acestor date unii autori [608] presupun că moleculele masei dizolvate nu se dispun numai în centrul miclei între capetele hidrocarbonate ale moleculelor detergentului, sau între suprafața particulei polimer—monomer și capetele hidrocarbonate, ci și între catenele alchilice, sau arilalchilice ale agentului deterisiv.

Utilizînd teoria grafurilor se ajunge la concluzia că terminațiile polare ale emulsionantului se dispun la suprafața miclelor sau particulelor polimer—monomer, în celulele elementare formate din 4,5 sau 7 molecule (Fig. 108). Cea mai probabilă se consideră dispunerea cu participarea a 4 molecule, ce generează o structură hexagonală, sub forma unui fagure (fig. 108—2). În vîrfurile hexagoanelor, paralel unele în raport cu altele, se dispun moleculele detergentului, formînd un sistem de microcapilare comunicante. Acceptînd o asemenea structură este evident că determinarea capacității de dizolvare a sistemelor în emulsie este în funcție de dimensiunea microcapilarelor, de numărul lor, participant la alcătuirea unei micle, sau unui strat de emulsionant, la suprafața unei particule polimer—monomer independente. Alți factori importanți sînt temperatura, dimensiunea moleculelor solubilizatului, afinitatea acestora față de microcapilar și caracterul dispunerii lor.

În sistemele emulsionante, procesele de polimerizare, decurg simultan



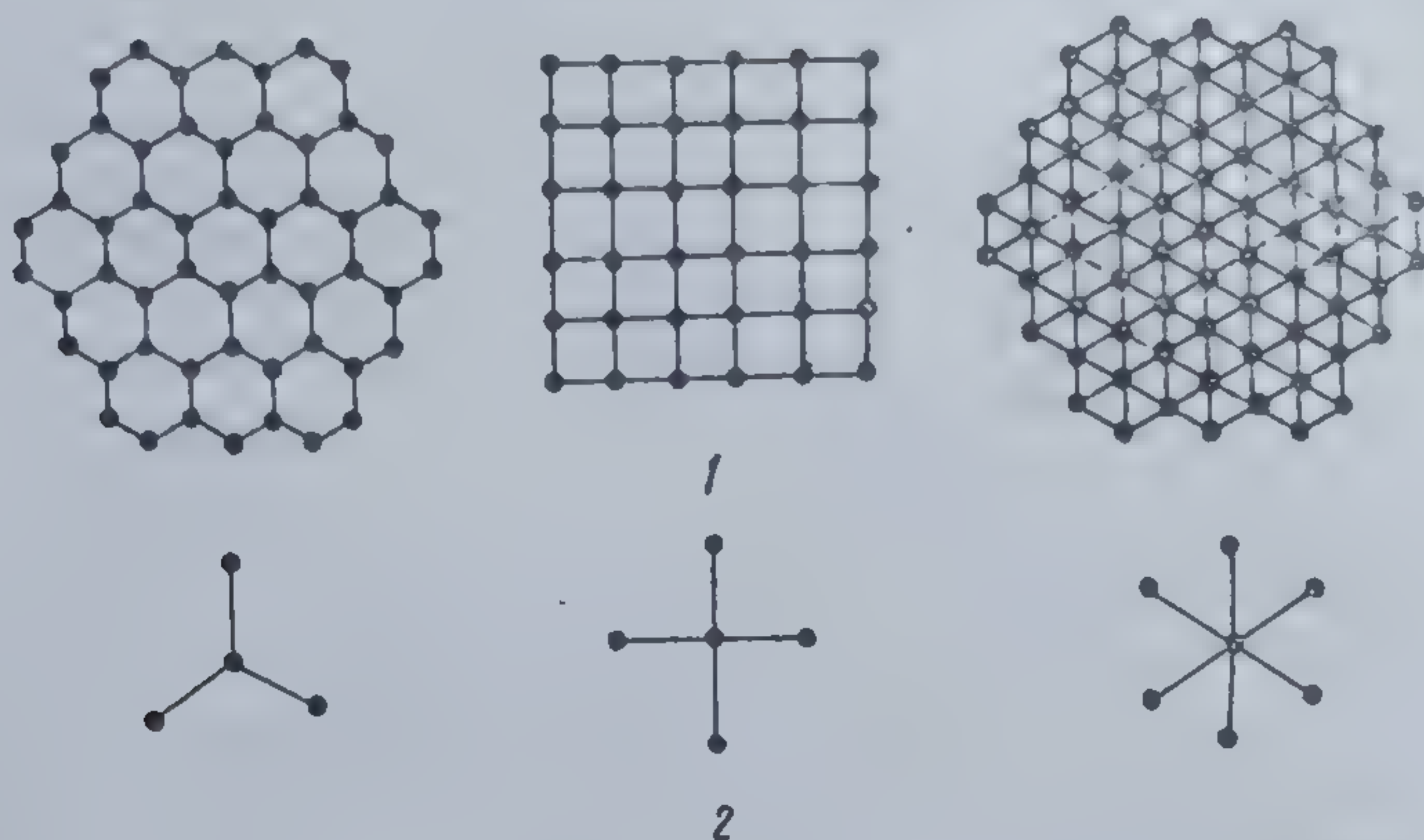


Fig. 108 Modele de micelle deduse din teoria grafurilor [608]

atît în stratul de emulsionant cît și la suprafața particulei monomer-polimer, sau în volumul lor. Cinetica și mecanismul proceselor ce se desfășoară în straturi și în volumul particulelor, diferă între ele, fiind determinate pe tot parcursul transformării monomerului de mărimea și starea stratului emulsionantului. În acest caz, un factor important este valoarea medie a suprafeței particulei polimer-monomer, gradul de saturare al acestei suprafețe cu emulsionant, ca și gradul de saturare al stratului de emulsionant cu monomer. Vitezele relative de migrare a componentelor în zonele reacției, sînt determinate de dimensiunile stratului de emulsionant depeș la suprafața particulei polimer-monomer, de valoarea forțelor capilare, afinitatea componentelor pentru zonele de reacție și starea stratului de emulsionant. După toate probabilitățile  $pH$ -ul mediului, temperatura, impuritățile, adausurile, etc. influențează în principal starea stratului de emulsionant și prin aceasta procesul de migrare al monomerului și altor componente, cinetica și mecanismul reacțiilor decurgînd în stratul de detergent și în volumul particulei polimer-monomer.

Întrucît legitățile polimerizării în stadiile micelar, staționar și final sînt diferite, consumul global de monomer, inițiator, regulator, etc. nu va caracteriza univoc cinetica și mecanismul reacțiilor elementare ce se desfășoară în fiecare dintre etapele enumerate. Din acest motiv trebuie să se plece de la o abordare diferențială a calculelor. Stabilirea etapei principale de consum a unui anumit component, va da posibilitatea determinării reacțiilor în care acesta se consumă și în ce măsură va influența proprietățile polimerului obținut.

Atunci cînd se folosesc inițiatori solubili în apă, concentrațiile emulsionantului  $[E]$  și a inițiatorului  $[I]$  nu pot fi considerate ca parametri independenți ai sistemului în emulsie, întrucît  $[E]$  determină creșterea globală a suprafeței și volumului efectiv din stratul emulgatorului, ceea ce determină, deplasarea echilibrului de sorbție a inițiatorului, redistribuirea sa între diferitele faze ale sistemului. Pentru asemenea sisteme concentrația inițiatorului  $E$  din stratul emulsionantului se determină cu ajutorul ecuației lui *Langmuir*

$$C_s = C_0 k_1 C_i (C_0 + k_1 C_i) \quad (2-489)$$



unde:  $C_{i0}$  — concentrația inițiatorului în stratul de emulsionant;  $C_e$  — valoarea limită  $C_{i0}$ ; când  $k_i C_i = C_e(C_e - C_i)$  ( $C_i$  — concentrația inițiatorului;  $C_e$  — concentrația emulsionantului), deci când stratul emulsionant este saturat cu inițiatori;  $k_i$  — constantă, ce caracterizează durata medie de existență a moleculelor inițiatorului în stratul emulsionantului. Deci în cazul sistemelor utilizînd inițiatori solubili, ca parametru independent, în ecuațiile cinetice, trebuie considerat  $C_{i0}$ , raportat la unitatea de concentrație a emulsionantului.

Plecînd de la aceste reprezentări și de la teoriile existente privitoare la realizarea polimerizării în emulsie, mai ales cea a lui S. S. Medvedev, L. G. Melkonean [608], elaborează un model al acestui tip de polimerizare, bazat pe următoarele fapte:

1) În toate etapele polimerizării în emulsie, generarea radicalilor, activarea monomerului, creșterea și întreruperea lanțurilor se desfășoară în esență în straturile emulsionantului, aflate sub formă de micle sau absorbite la particulele polimere și picăturile monomere.

2) Sistemele în emulsie utilizînd inițiatori solubili în apă sau uleiuri sînt identice, cu diferența că primii migrează independent de monomer, iar ultimii simultan cu acesta, în proporții determinate.

3) Pe măsura polimerizării, suprafața totală, ocupată de moleculele emulsionantului la limita de separare a fazelor, rămîne practic constantă, iar viteza de polimerizare depinde de mărimea acestei suprafețe.

4) În miclele și straturile de absorbție ale emulsionantului, moleculele de monomer se polarizează și orientează unele în raport cu altele; din acest motiv activitatea monomerului și creșterea lanțului sînt un act de grup ( $R_i + XM \rightarrow R_i M_x$ ), unde  $x$  — valoarea medie a numărului de molecule ale monomerului, participante la actul elementar,  $M$  — molecula monomeră,  $R_i$  — radical primar).

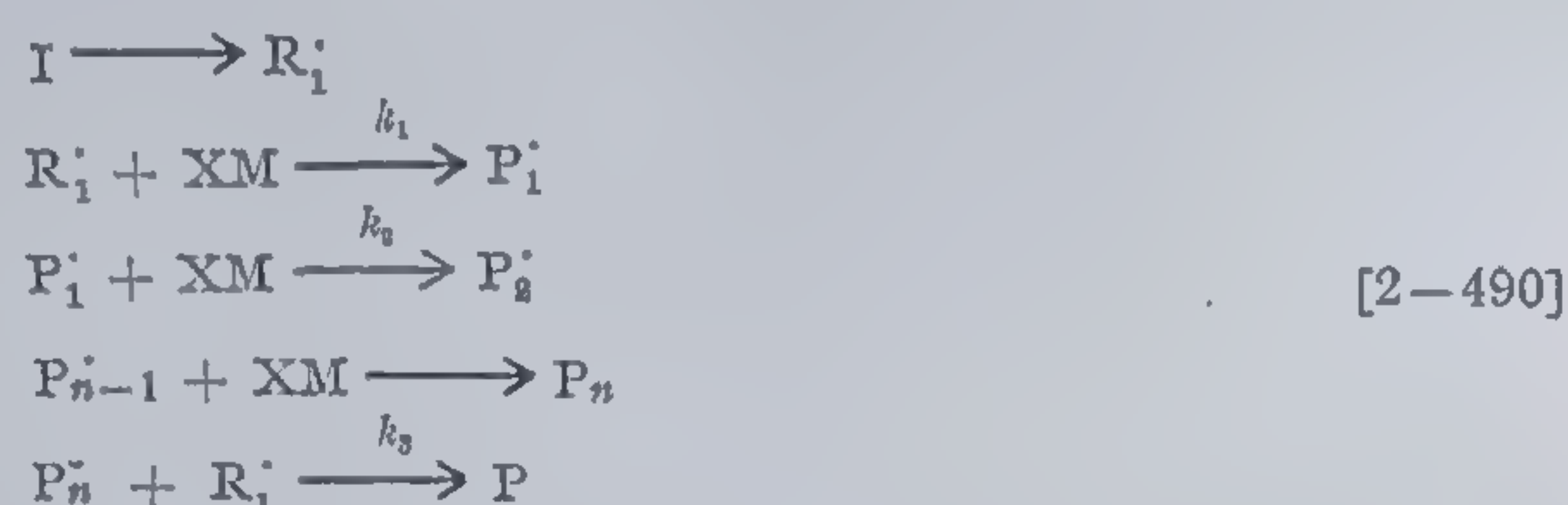
5) Concentrația inițiatorului în stratul emulsionantului, atinge o valoare de saturare. Stratul emulsionantului depus pe fiecare particulă polimer-monomer reprezintă o celulă elementară în care se desfășoară procese de polimerizare. În această celulă, nu se poate găsi mai mult de un lanț în creștere, dacă volumul său nu depășește valoarea dublă a sferei de acțiune a lanțului în creștere. Celulele elementare cu volume mari pot conține mai mult decît un singur lanț în creștere.

6) Lanțurile crescătoare aflate în diferite celule elementare sînt separate spațial, de aceea întreruperea prin ciocniri bimoleculare este cu totul redusă. În aceste celule elementare, acest proces se realizează prin intermediul radicalilor primari.

7) Reacțiile secundare (ramificare, reticulare, reacțiile regulatorilor și inițiatorilor cu polimerul, etc.) decurg în principal în interiorul particulei polimer-monomer și din acest motiv la grade mari de transformare, cînd faza monomeră dispare, reacțiile secundare le domină pe cele principale.



Plecînd de la acest model I. G. Melkonean, propune următoarea schemă a polimerizării în emulsie:



Cu această schemă a fost posibilă deducerea ecuațiilor cinetice referitoare la dependența vitezei și gradului de polimerizare de concentrația inițiatorului [I], a emulsionantului [E] pentru sisteme utilizînd inițiatori solubili în apă [2-491] și respectiv în uleiuri [2-492], ecuații ale căror rezultate concordă bine cu experiența pentru domenii largi ale concentrației:

$$v = k \frac{[\text{I}]^{0,5}}{[\text{E}] + k_i[\text{I}]^{0,5}}; \text{GP} = k' \frac{[\text{E}] + k_i[\text{I}]^{0,5}}{[\text{I}]^{0,5}} \quad [2-491]$$

$$v = k \frac{[\text{I}]^{0,5}}{\text{I} + k_i[\text{I}]^{0,5}}; \text{GP} = k' \frac{\text{I} + k_i[\text{I}]^{0,5}}{[\text{I}]^{0,5}} \quad [2-492]$$

unde I — molecula de inițiator;  $k'$  — constantă determinată de valoarea constantei de creștere și întrerupere la polimerizarea în emulsie.

Alte păreri, care s-au formulat cu aspect critic relativ la teoria lui Smith-Ewart, aparțin lui J. T. O'Toole [609] și J. C. Brodnyan și colab. [610]. J. T. O'Toole ajunge la concluzia că deși teoria lui Smith-Ewart este corectă din punct de vedere matematic, nu este fundamentată din punct de vedere fizic. J. C. Brodnyan și colab. prezintă un mecanism în mare măsură asemănător cu cel al cercetătorilor sovietici. El a studiat polimerizarea în emulsie a unei serii de monomeri, ce diferă între ei prin capacitatea de dizolvare în apă (metacrilat de metil, de n-butil, clorură de vinil, stiren), reușind să demonstreze că dependența vitezei de polimerizare de numărul particulelor de emulsionant este aproximativ aceeași, în toate cazurile studiate, luînd în considerare domenii largi de concentrație ale inițiatorului și monomerului. J. C. Brodnyan oferă astfel dovada că procesul de creștere se poate desfășura la suprafața particulei polimer—monomer, iar după ce picăturile de monomer dispar (la o conversie de ~ 50—70%) reacția se produce exact ca la polimerizarea în masă. În acest caz ar trebui să se obțină o conversie reprezentînd 20—60% din valoarea celei realizate în bloc. Pe de altă parte, el arată că din moment ce polimerizarea în emulsie este un fenomen de suprafață, înseamnă, că cea mai mare cantitate din compusul macromolecular format ar trebui să se găsească în centrul particulei polimer—monomere, iar monomerul la suprafața sa, unde are loc reacția. În acest caz, procesele de transfer, sînt puțin probabile chiar pînă la grade mari de conversie (80—90%), deci dacă un asemenea mecanism este real înseamnă că polimerizarea în emulsie să ofere produse



mult mai puțin ramificate decât cea în masă. În adevăr rezultatele lui J. C. Brodnyan confirmă această prezumție. El găsește, că viteza de polimerizare, respectă în acest caz ecuația:

$$[v_2 \simeq [E]^{0,5} [I]^{0,5} \quad [2-493]$$

iar numărul  $N$  de particule este dat de:

$$N \simeq [E]^{3,0} [I]^{0,0} [M]^{0,0} \quad [2-494]$$

Realizînd polimerizarea metacrilatului de metil și n-butil în emulsie, J. C. Brodnyan [610] încearcă o comparație a teoriei sale cu cele ale lui S. S. Medvedev și W. V. Smith și R. H. Ewart. Dependența vitezei de polimerizare de concentrația inițiatorului stabilită de el, confirmă ambele teorii astfel:

$$\text{după S. S. Medvedev: } v_2 \simeq [I]^{0,5}$$

$$\text{după Smith-Ewart: } v_2 \simeq [I]^{0,4}$$

iar dependența vitezei de concentrația emulgatorului este respectiv:

$$v_2 \simeq [E]^{0,5} \quad (\text{J. C. Brodnyan})$$

$$v_2 \simeq [E]^{0,4} \quad (\text{S. S. Medvedev})$$

$$v_2 \simeq [E]^{0,5} \quad (\text{W. V. Smith-R. H. Ewart})$$

Numărul de particule s-a determinat atît în funcție de concentrația emulsionantului cît și inițiatorului, găsindu-se în cazul metacrilatului de metil:  $N \simeq [E]^{3,0}$ , valabilă și pentru metacrilat de n-butil, atunci cînd  $N > 2 \cdot 10^{14}$ ; cînd această condiție nu se respectă, deci  $N < 2 \cdot 10^{14}$ , relația este  $N \simeq [E]^{0,5}$ .

Noi și recente contribuții, referitoare la calculul numărului de radicali formați în faza apoasă, în timpul polimerizării în emulsie, aparțin lui K. Kuchner [611]. El presupune că viteza globală de polimerizare instaurată în timpul fazei micelare a procesului este practic constantă, atît timp cît formarea particulelor de latex continuă.

Pornind de la ecuațiile stabilite de W. H. Stockmayer și J. T. O'Toole [601, 609] el arată că numărul mediu de radicali  $\bar{n}$ , în faza postmicelară a procesului poate fi exprimat prin:

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \cdot \frac{I - p(a)}{I_1 - p(a)} \quad \text{unde: } k_1 - \text{constanta vitezei de intrare a unui radical într-o particulă de latex} \quad [2-495]$$

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \cdot \frac{Im(a)}{Im-i(a)} \quad \begin{array}{l} k_2 - \text{constanta vitezei de ieșire a radicalului} \\ k_3 - \text{constanta vitezei de întrerupere în interiorul unei particule de latex} \end{array} \quad [2-496]$$

în care:

$$a = 2 \sqrt{\frac{2k_1 v}{k_3}} \quad \begin{array}{l} s - \text{suprafața particulei} \\ i - \text{funcție Bessel de forma } I, \text{ modificată} \end{array} \quad [2-497]$$



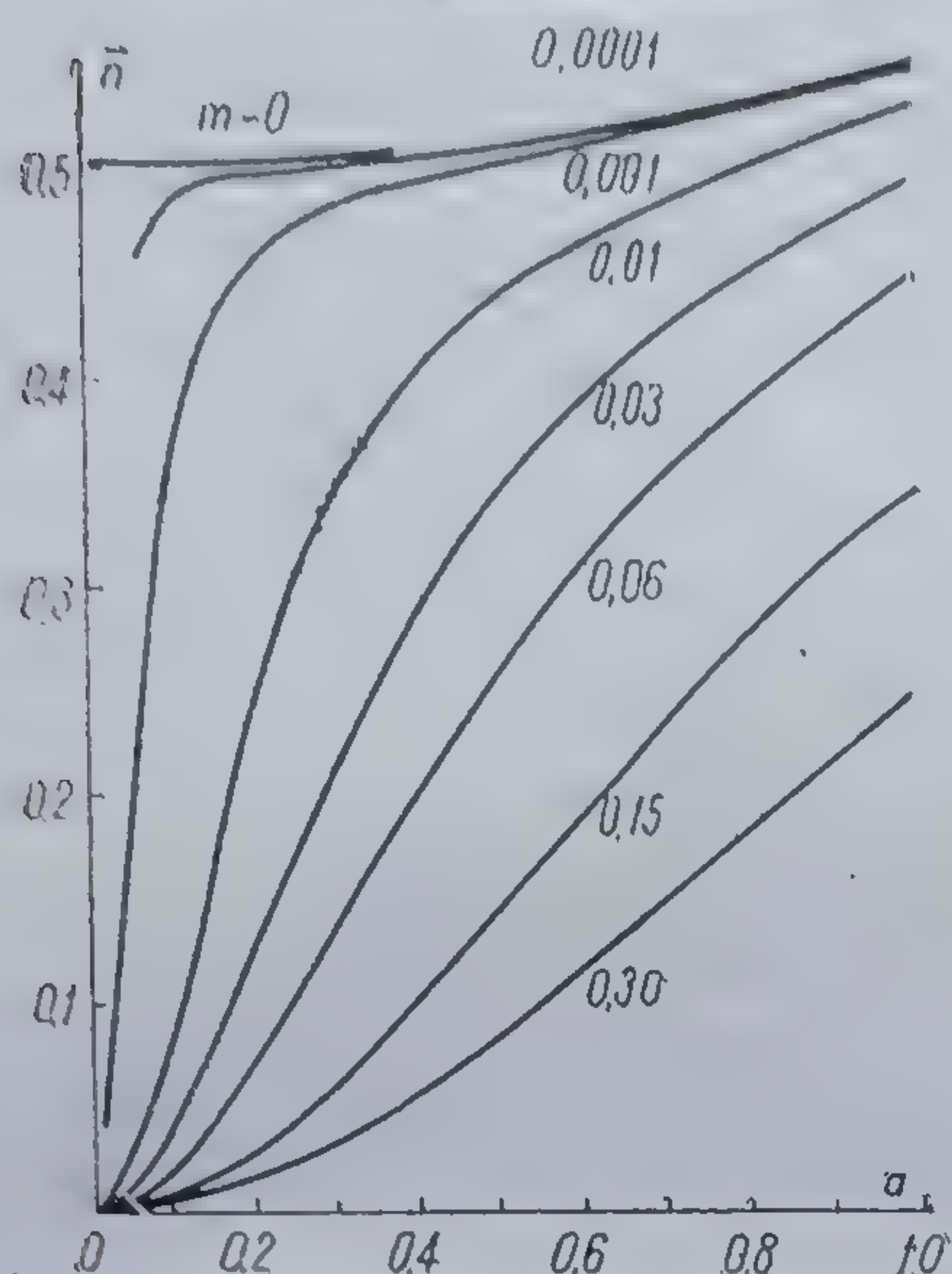


Fig. 109 Numărul mediu de radicali, calculat după [2—496] în funcție de  $a = 2$

$\sqrt{\frac{2k_1v}{k_3}}$  pentru diferite valori ale parametrului  $m = \frac{k_2v}{k_3}$  (datele se referă la polimerizarea stirenului și acetatului de vinil) [612]

imediat că  $\bar{n} = 1$ , condiție valabilă doar pentru stadiile cu totul incipiente ale procesului, ulterior valorile abătându-se din ce în ce mai mult de la această condiție. Scăderea lui  $\bar{n}$  în timpul perioadei micelare nu este suficientă pentru a compensa creșterea lui  $N$ , și justifică rămânerea constantă a vitezei brute în această etapă. Trebuie să se ia în considerare, un efect de îndepărtare a radicalului din particula de latex, deci mecanismul posibil în acest caz este: în faza apoasă se instaurează o concentrație în radicali, care se modifică în timp, determinată de viteza  $v_1$  cu care radicalii pătrund în micle sau în particulele polimer—monomer pe de o parte, iar pe de altă parte de viteza efectivă de formare a radicalilor noi și de asemenea de viteza  $v_2$  de ieșire din particula latexului. Radicalii capabili să iasă din particula latexului sînt cei rezultați prin transfer către monomer, oligomer, emulsionant sau resturi ale inițiatorului, care n-au luat parte încă la polimerizare.

Se iau în discuție următoarele cazuri:

- 1)  $v_2 = 0$ ; mecanismul este cel obișnuit.
- 2)  $0 < v_2 < v_1$  — concentrația în radicali este mai mare;  $\bar{n}$  ia o valoare diferită față de cazul 1.
- 2')  $0 < v_2 \ll v_1$  — concentrația este doar puțin mai mare ca în cazul 1;  $N$  crește în măsură neînsemnată;  $\bar{n}$  se abate față de cazul normal, în măsură mai mare cînd parametrul  $a$  este mic, decît atunci cînd acesta e mare (fig. 109).

și

$$p = k_2s \quad [2-498]$$

respectiv

$$m = k_2v/k_3 \quad [2-499]$$

Întrucît datele din literatura de specialitate arată [614, 615] că ieșirea radicalilor din particula de latex este un factor deosebit de important pentru cinetica polimerizării în emulsie; K. K u c h n e r, își propune determinarea valorilor  $\bar{n}$  în funcție de variații din aproape în aproape ale lui  $m$  (ec. [2—499], Fig. 109).

Se constată că pentru valori mici ale lui  $a$ , cînd  $0 < m \ll 1$ ,  $\bar{n} \ll 0,5$ , de asemenea pentru  $0 < m < \infty$

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial m} < 0 \quad [2-500]$$

Aceste rezultate sînt valabile cînd  $N = \text{const.}$  Dacă se consideră că fiecare radical inițiator, conform teoriei S m i t h—E w a r t determină apariția unei particule de latex, atît timp cît mai există micle, se observă



2'')  $0 < v_2 \ll v_1$  — concentrația în radicali este considerabil mai mare ca în cazul 1. În acest caz se produce recombinarea în fază apoasă, întreruperea între lanțuri cinetice aparținând diferitelor particule („interparticle termination”), eventual polimerizarea în soluție și lipirea particulelor, dacă  $v_2$  nu se transformă în  $v_1$ .

3)  $v_2 = v_1$ . Nu se mai produce întreruperea în interiorul particulelor, dezactivarea catenelor în creștere avînd loc prin transferul de lanț.

În cazurile 2'') și 3) sistemul își va modifica parametrii cinetici în sensul cineticii omogene, prin mecanisme proprii.

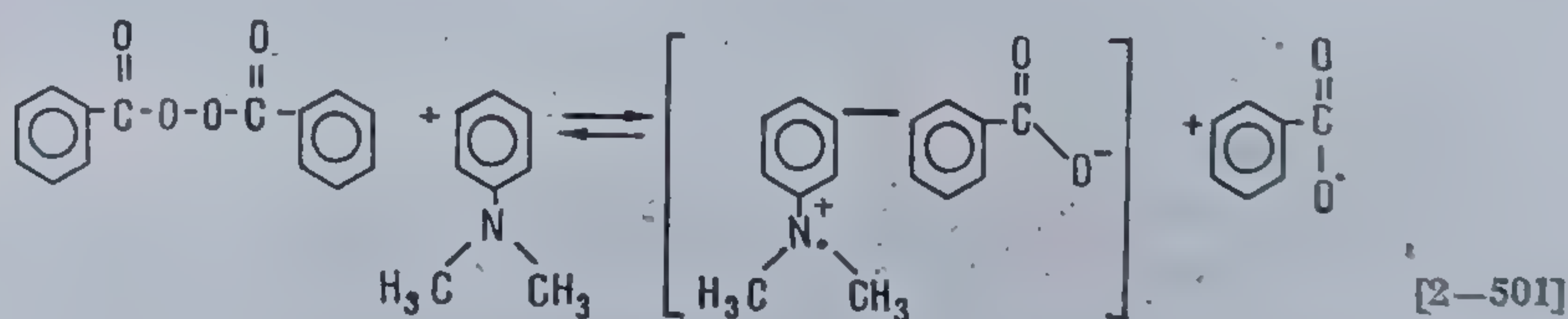
Se constată că atunci cînd numărul particulelor crește,  $\bar{n}$  se abate de la mecanismul considerat de Smith—Ewart. Mai întîi puternic, apoi scade mai lent, trecînd printr-un minim, ulterior fiind calitativ valabilă, tratarea cantitativă a lui J. T. O'Toole.

Deci se impune luarea în considerare a descreșterii valorii  $\bar{n}$ . Dacă  $N$  crește continuu (cel mult cu patratul duratei [616]) ambele influențe exercitate asupra vitezei brute se compensează reciproc și rezultă o dependență liniară conversie—durată.

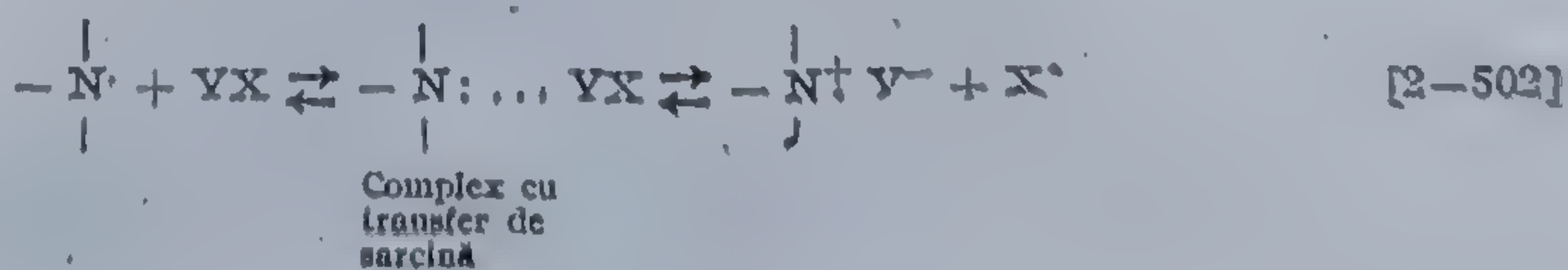
Procesul de inițiere selectivă în emulsie a fost pînă în prezent puțin studiat. Este clar că în condițiile coexistenței fazelor polare și nepolare, a prezenței încărcărilor electrice și stratului de difuzie a contraionilor, posibilitatea dispunerii regulate a moleculelor emulsionantului la suprafața particulelor de latex și participarea ionilor, vor aduce o serie de particularități specifice.

Rezultate interesante privind inițierea selectivă a polimerizării în emulsie, s-au obținut prin utilizarea amestecurilor binare de inițiatori formate în principal din diamine, acizi bicarbonici și derivații lor.

L. Horner și E. Schwenk [615] au arătat pentru prima dată că interacțiunea dintre asemenea substanțe, trece prin intermediul unui *ion-radical aminic*, favorizînd final apariția radicalului  $\text{RCOO}\cdot$ :

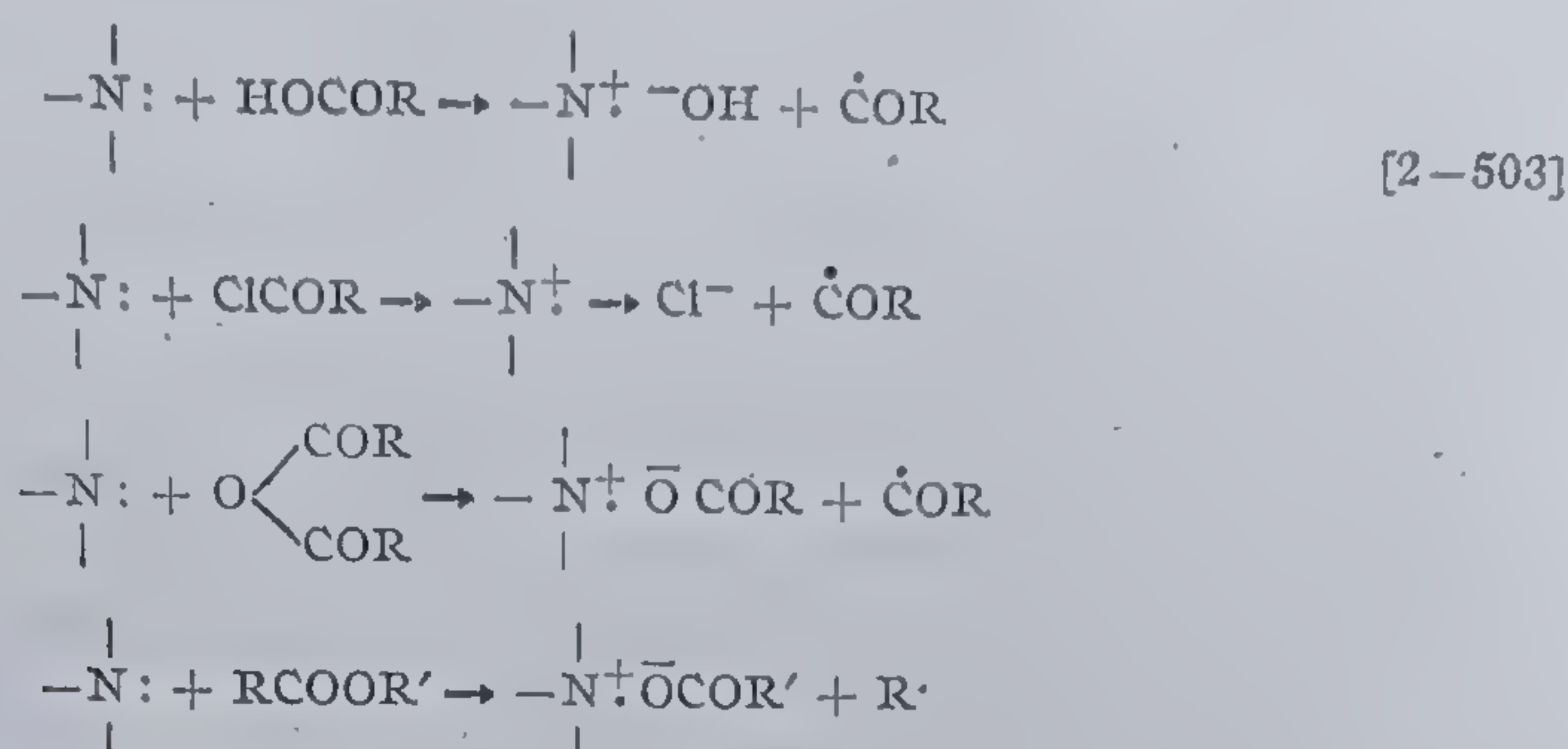


Ulterior s-a dovedit că analog, decurg și reacțiile inițiate în prezența aminelor terțiare și a altor combinații decît cele peroxidice, cu condiția ca acestea să posede grupe electron-acceptoare. În genere o asemenea reacție se poate reprezenta prin:





Deosebit de active sînt sistemele formate din acizi bicarbonici și anhidridele, cloranhidridele sau esterii lor și amine terțiare:



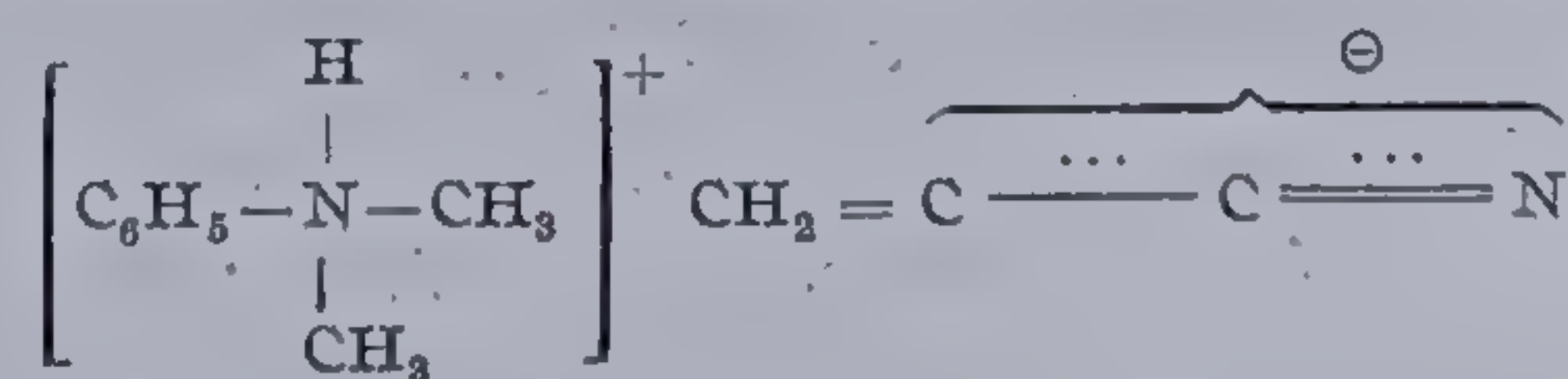
Aceste tipuri de inițiatori în urma stabilizării stărilor ionice și ionilor ce participă la reacțiile de obținere a radicalilor primari, s-au dovedit deosebit de eficace în realizarea polimerizării în emulsie, cînd asistăm la o strînsă interacțiune între fazele polare și nepolare.

Cercetarea amănunțită a polimerizării în emulsie a monomerilor vinilici și dienici cu asemenea sisteme inițiatore a arătat că viteza și gradul mediu de polimerizare, sînt descrise de ecuații caracteristice decurgînd la suprafața particulelor latexului, iar unele particularități derivă din natura complexă a inițierii. În genere s-a putut dovedi că polimerizarea seriei acrilice decurge relativ foarte lent, comparativ cu cea metacrilică. Legătura acestor efecte cu tipul de inițiere, s-a dovedit prin realizarea copolimerizării nitrilului acrilic și metacrilatului de metil cu alți monomeri. Produsele de reacție, astfel obținute, corespundeau în ceea ce privește compoziția chimică celor obținute prin polimerizare radicalică [618].

Selectivitatea manifestată de monomeri se explică prin faptul că nitrilul acrilic și alți monomeri din aceeași serie, în soluții apoase sau alcaline, disociază în ioni [619]:



Moleculele nitrilului acrilic depuse la suprafața particulelor latexului transferă protonul aminei terțiare și formează o sare cuaternară de amoniu:

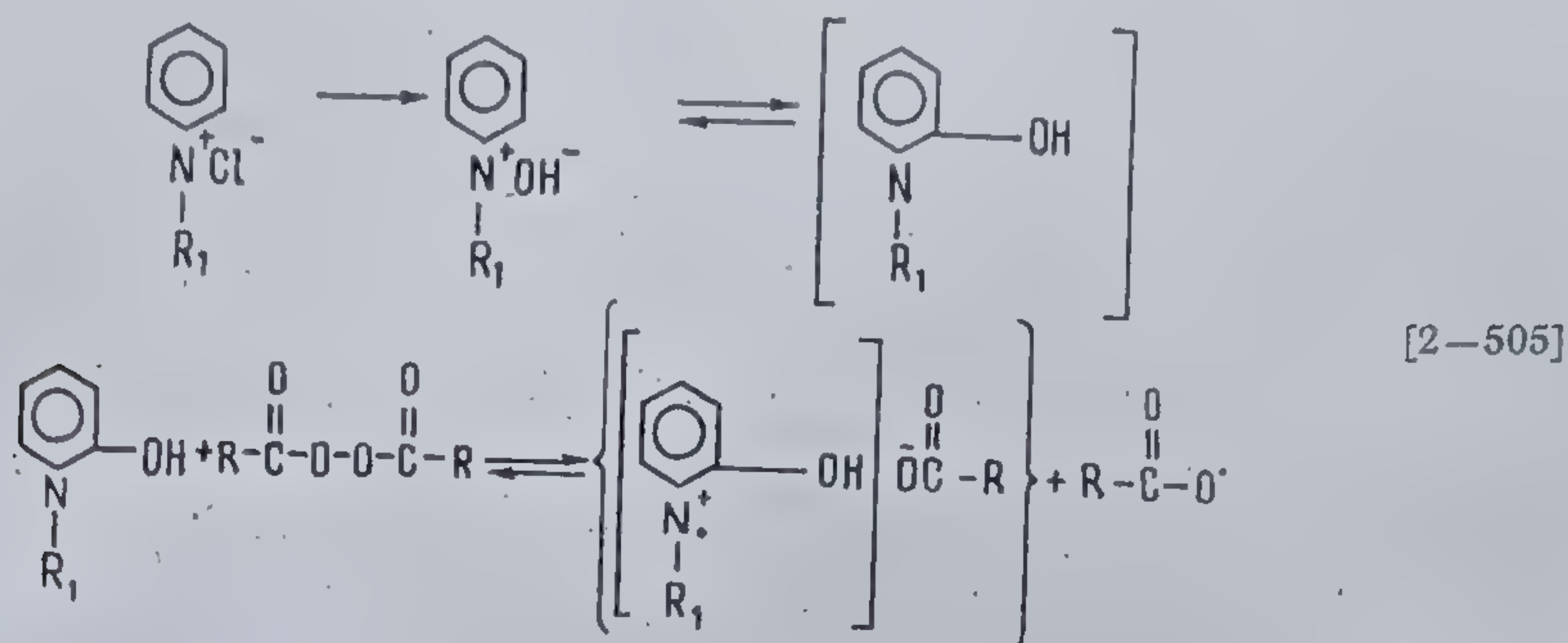


distrugînd sistemul complex.

Rezultate interesante s-au obținut prin utilizarea ca sistem inițiator a peroxidului de benzoil în prezența emulsifiantului cationic — clorură de cetilpiridiniu, lucrînd în medii alcaline, cînd polimerizarea metacrilatului



de metil, stirenului, cloroprenului și izoprenului decurge cu viteze mari chiar la temperatura de 20°C. În medii neutre polimerizarea la această temperatură nu se produce. Reacțiile de bază în acest caz sînt:



O altă proprietate interesantă a unui asemenea sistem de inițiere (acționînd în medii alcaline), este influența sa asupra actului creșterii, constătîndu-se pentru metacrilat de metil formarea unui *polimer cristalin, sindiotactic*. Obținerea polimerului sindiotactic este condiționată de alcalinitatea ridicată a mediului și de necesitatea existenței unei legături chimice între centrul inițiatori ai aminei și emulsionant [620].

Toată cinetica polimerizării în emulsie, discutată anterior, descrie procesele realizate în prezența emulsionanților ionici. Studiului cineticii polimerizării cu *emulsionanți neionici* îi sînt consacrate mult mai puține lucrări [621–624].

Cele mai utilizate substanțe emulsionante din această categorie sînt *detergenții polietoxilați*.

După S. S. M e d v e d e v [586], stabilitatea de agregare a particulelor unui latex de acest tip, în emulsii apoase nu este asigurată de existența unor straturi identic încărcate, ci de stabilitatea lor structural-mecanică. Astfel, un rol important îl joacă procesele de hidratare a fragmentelor hidrofiele ale detergentului. Raportul fragmentelor hidrofiele și hidrofobe din molecula emulsionantului poate fi larg modificat, deschizînd noi posibilități de studiu polimerizării în emulsie.

Primele cercetări sistematice privind cinetica polimerizării în emulsie, decurgînd în prezența agenților neionici, aparțin lui S. S. M e d v e d e v și c o l a b. [617, 618, 623]. Ei aleg drept modele de polimerizare stirenul și metacrilatul de metil, iar drept *emulsionanți* alcooli grași superiori, polietoxilați cu formula generală  $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}(\text{OC}-20)$  și mono- și dialchilfenoli polietoxilați cu formula  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}(\text{OP}-10)$  și *proksanol* — produsul de polietoxilare a propilenglicolului avînd formula  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$  unde  $x + z = 200$ ;  $y = 38$ . S-a dovedit că diametrul particulelor inițiale de latex este de cîteva ori mai mare decît al celor obținute în aceleași condiții, dar folosind emulsionanți ionici. Dimensiunile lor nu se modifică în timpul polimerizării, ceea ce arată că procesul decurge în



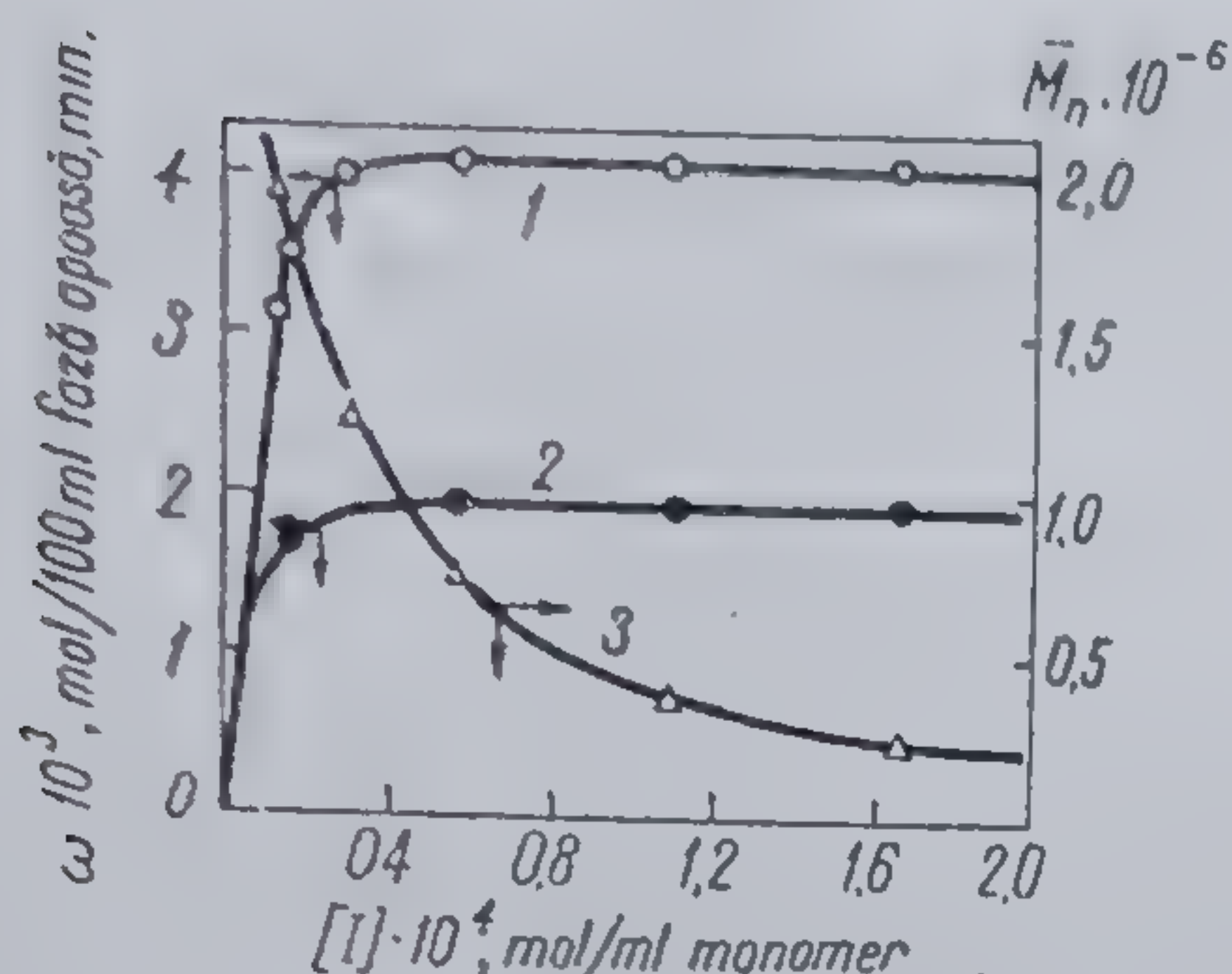


Fig. 110 Dependența vitezei de polimerizare a stirenului (1,2) și masei moleculare (3) de concentrația inițiatorului (AIBN) [623].

volumul, particulelor, pe seama moleculelor incluse de monomer, iar între particule și faza dispersă a monomerului nu există interacțiuni reciproce.

Descompunerea inițiatorului (peroxid de benzoil) are loc la suprafața particulelor și se caracterizează printr-o înaltă activitate de formare a radicalilor primari ( $E_{pol} = 14,6$  Kcal/mol în emulsie și  $E_{pol} = 21$  Kcal/mol în masă). Din această cauză „limitarea” vitezei de polimerizare se produce la concentrații relativ mici ale inițiatorului (Fig. 110) ceea ce permite neglijarea întreruperii bimoleculare a lanțurilor în creștere, considerând realizarea acestui act prin intermediul radicalilor primari.

În sistemele de polimerizare în emulsie unitatea de bază este particula individuală a latexului. În volumul unei asemenea particule discrete se desfășoară reacțiile dintre macroradicalii  $P^\bullet$  și radicalii primari  $R^\bullet$ . Vitezele corespunzătoare se vor exprima în acest caz prin următoarele ecuații, cunoscute:

$$\frac{dR^\bullet}{dt} = k_0(I)S - k_1(R^\bullet)(M) - k_{32}(R^\bullet) - k_{31}(R^\bullet)(P^\bullet) = 0 \quad [2-506]$$

$$\frac{dP^\bullet}{dt} = k_1(R^\bullet)(M) - k_{31}(R^\bullet)(P^\bullet) = 0 \quad [2-507]$$

Viteza descompunerii inițiatorului este proporțională cu suprafața  $S$  a particulei, atunci când descompunerea are loc la contactul cu această suprafață.

Din [2-507] rezultă că  $(P^\bullet) = k_1(M)/k_{31} = \text{const.}$ , dacă  $(M) = \text{constant}$  pînă la grade de conversie de  $\sim 40\%$ . Deci viteza de polimerizare într-o asemenea particulă va fi:

$$\frac{\Delta q_\varepsilon}{\Delta t} = k_\varepsilon v$$

unde  $k_\varepsilon = k_2 \cdot k_1(M)/k_{32}$  și  $v = \pi d^3/6$  — volumul, particulei de latex. Pentru  $N$  particule se poate scrie:

$$\frac{\Delta Q_\varepsilon}{\Delta t} = k_\varepsilon \frac{\sigma N_A}{6} A d \quad [2-508]$$

unde:  $A$  (în moli) — cantitatea de emulsionant revenind unei unități de fază apoasă;  $\sigma$  — suprafața ocupată de o moleculă a emulsionantului la suprafața particulei;  $d$  — diametrul particulei;  $N_A$  — numărul lui Avogadro.



În sistemele discrete, monomerul este repartizat între două faze — cea de latex și dispersă; în fiecare dintre ele, decurg independent reacții caracterizate prin parametri cinetici proprii.

Viteza de polimerizare în faza dispersă:

$$\frac{\Delta Q_M}{dt} = k_M [I^{1/2}] [M]^{3/2} [v_0 - v_\varepsilon] \quad [2-509]$$

unde  $v_0$  — volumul total de monomer;  $v_\varepsilon$  — volumul de monomer din particulele de latex dat de  $N_A \sigma A d / 6$ .

Viteza totală de polimerizare va fi:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_\varepsilon}{\Delta t} + \frac{\Delta Q_M}{\Delta t} \quad [2-510]$$

Pentru a stabili modificarea gradului mediu de polimerizare  $\overline{GP}$  în funcție de concentrația inițiatorului și emulsionantului se utilizează [586], ecuația valabilă în regim staționar, obținută din [2-506] și [2-507]:

$$k_{32} [R\cdot]^2 - 2k_1 [R\cdot] [M] - k_0 [I] S = 0 \quad [2-511]$$

Experimental s-a arătat că  $\overline{GP}$ , în aceste condiții, este invers proporțional cu rădăcina pătrată din concentrația inițiatorului. Presupunând că atunci când se formează intens radicali primari, cea mai mare parte a acestora va dispărea prin interacțiuni reciproce și numai un număr mic va participa la inițiere. În acest caz concentrația staționară va fi:

$$[R\cdot] = \left[ \frac{k_0}{k_{32}} (I) S \right]^{1/2} \quad [2-512]$$

unde  $S$  — suprafața particulei de latex, egală cu  $\pi d^2$ .

Gradul mediu de polimerizare în particulele de latex este:

$$\overline{GP}_\varepsilon = \frac{k}{D [I]^{1/2}} \quad [2-513]$$

$$\text{unde } k = \frac{k_2 [M]}{k_{31} \left[ \frac{k_0 \pi}{k_{32}} \right]^{1/2}}$$

Gradul total de polimerizare, în sistem va fi:

$$\overline{GP} = x \overline{GP}_\varepsilon + y \overline{GP}_M \quad [2-514]$$

$$\text{unde } x = \frac{\Delta Q_\varepsilon / \Delta t}{\Delta Q / \Delta t}, y = \frac{\Delta Q_M / \Delta t}{\Delta Q / \Delta t}$$

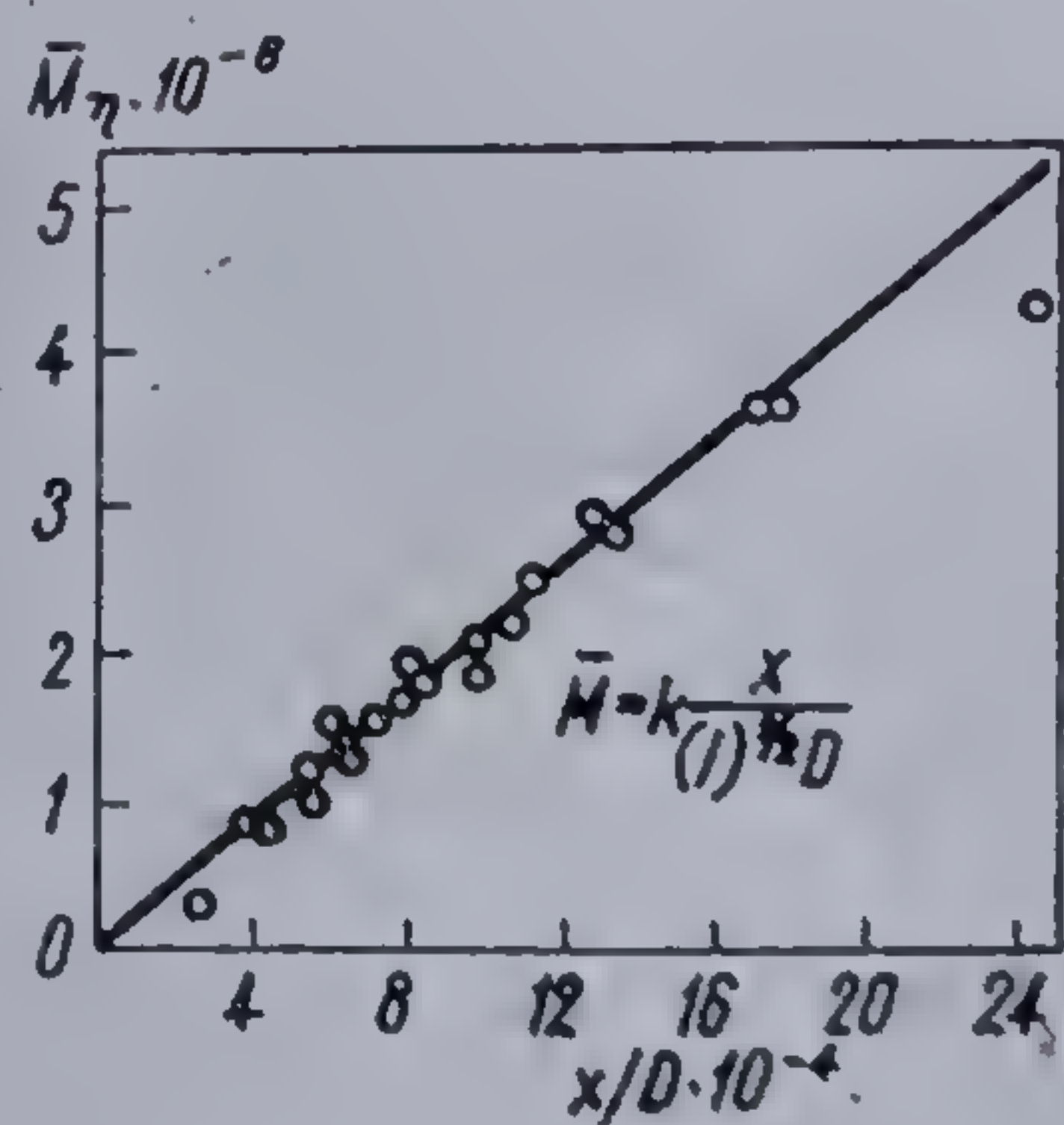


Fig. 111 Dependența masei moleculare a polistirenului de raportul  $x/D$  la diferite rapoarte inițiale monomer: soluție emulgator [623]



$x > y$ , de unde rezultă

$$\overline{GP} = k \frac{x}{D[I]^{1/2}} \quad [2-515]$$

Din figura 111, rezultă dependența masei moleculare a polimerului  $\overline{M}$  de raportul  $x/D$ .

### 2.5.9. Polimerizarea indusă prin iradiere

Într-o serie de lucrări mai vechi, referitoare la polimerizarea nitrilului acrilic, indusă cu radiații  $\gamma$  sau X, F. S. D a i n t o n [623, 624] postulează că în toate cazurile procesele inițiate sub acțiunea radiațiilor decurg prin intermediul radicalilor liberi.

În anul 1957, W. H. T. D a v i s o n ș.a. [626], dovedesc că prin iradiere cu  $\gamma$  sau electroni rapizi (2 MeV), izobutena polimerizează printr-un mecanism cationic, susținut ulterior și de alți cercetători [629—632].

Deoarece bombardarea unui amestec de reacție cu particule de înaltă energie furnizează aproape în aceeași măsură radicali și ioni, în analiza mecanismelor de reacție declanșate pe această cale, natura speciilor active, ce produc propagarea trebuie analizată luând în considerare ambele posibilități.

O metodă cunoscută pentru demonstrarea caracterului radicalic al mecanismelor de reacție este utilizarea inhibitorilor. În realizarea polimerizării izobutenei sub acțiunea radiațiilor  $\gamma$ , s-a observat însă că viteza de reacție nu este afectată de 2,2' difenil 1 picrilhidrazil [629] în schimb este frânată de oxigen și benzochinonă [629], [633], deși oxigenul nu produce nici un efect asupra polimerizării acestui monomer în prezența catalizatorilor acizi. Se crede deci că inhibarea în prezența oxigenului și benzochinonei nu poate fi considerată drept o dovadă concludentă în favoarea mecanismului radicalic.

Alți cercetători, susțin că polimerizarea nitrilului acrilic, în DMF și trietilamină, indusă prin radiații  $\gamma$ , la temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ , decurge după un mecanism ionic [632]. J. A m a g i și A. C h a p i r o [632] polimerizând același monomer în DMF sub acțiunea radiațiilor X, la temperatură joasă, preconizează un mecanism de reacție radicalic. Y. T a b a t a și alții [633] utilizând etenă ca solvent, la temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ , arată că sub acțiunea radiațiilor  $\gamma$ , polimerizarea compușilor cu legături  $\text{C}=\text{C}$  se exprimă printr-o reacție de tip radicalic, cea ionică fiind inițiată de participarea grupărilor nitrilice.

Date experimentale ale mai multor cercetători, sugerează că polimerizarea stirenului, indusă prin iradiere, poate avea loc radicalic sau cationic în funcție de condițiile concrete de lucru. În studiile de copolimerizare ale acestui monomer cu metacrilat de metil S. O k a m u r a și c o l a b. [634], găsesc că în prezența clorurii de metilen la  $-80^\circ\text{C}$  mecanismul este cationic, în timp ce la  $-78^\circ\text{C}$  în toluen, în prezență de  $\gamma$  alumina propagă-



rea se produce prin specii anionice [637]. În absența aluminei copolimerizarea stirenului cu un număr de monomeri se produce prin radicali liberi [49].

Se mai pot da încă numeroase exemple [638, 639], din care rezultă opinii contradictorii cu privire la mecanismul reacțiilor de polimerizare induse prin iradiere. O analiză atentă a concluziilor formulate de cercetători, conduce la ideea că rolul determinant nu revine exclusiv tipului de excitare a structurii monomerului, cauzei care favorizează formarea promotorilor, ci colaborarea tuturor factorilor specifici — temperatură, solvent, prezența altor adausuri—hotărăște evoluția ulterioară.

## 2.6. COPOLIMERIZAREA RADICALICĂ

Copolimerizarea poate fi tratată ca un proces prin care doi sau mai mulți monomeri participă ca părți integrante la alcătuirea unui nou compus macromolecular. Pentru ca acesta să poată fi considerat copolimer nu este obligatoriu ca numărul relativ al diferitelor tipuri de unități structurale, aparținând diferitelor macromolecule să fie același. Chiar o repartizare întâmplătoare a acestora conferă unui produs, calitatea de copolimer. Totuși amestecuri de macromolecule, constituite exclusiv dintr-un singur tip de unitate structurală, chiar dacă aceasta diferă de la lanț la lanț, nu pot fi considerate drept copolimeri. G. E. Ham, este de părere că termeni ca „polimer mixt”, „heteropolimer” sau „interpolimer”, trebuiesc anulați și înlocuiți cu cel de „amestec de homopolimeri” [638].

Copolimerii în care două tipuri de unități structurale se succed cu regularitate de-a lungul catenei macromoleculare, poartă denumirea de „alternati”. Cei în care numărul relativ al diferitelor tipuri de unități structurale, este același ca în amestecul de monomeri din care au provenit, se numesc „azeotropi”. În funcție de numărul unităților structurale participante la alcătuirea lanțului, copolimerii mai pot fi bi-, tri-, tetra, etc. — polimeri, sau copolimeri binari, ternari, etc. [639].

Studii în domeniul copolimerizării au fost inițiate încă în timpul primului război mondial, când în centrul atenției au ajuns compuși sintetizați din monomeri divinilici și derivați vinilici, ca înlocuitori de cauciucuri. Se crede însă că prima lucrare de copolimerizare a fost realizată în laboratoarele IG Farbenindustrie din Ludwigshafen, plecând de la stiren, clorură de vinil și acetat de vinil, componente care luate în diferite proporții au condus la obținerea unui mare grup de copolimeri [153].

Ulterior, copolimerizarea a luat un deosebit avânt, mai ales în momentul în care monomerii acrilici (acrilat sau metacrilat de metil) au devenit disponibili în cantități industriale, permițând lărgirea sintezei prin copolimerizare și punând problema teoretizării acestui domeniu.

În ultimele decenii copolimerizarea joacă un rol deosebit în industria modernă a materialelor plastice și cauciucurilor sintetice, permițând obținerea celor mai variate substanțe macromoleculare, ale căror însușiri oferă multiple posibilități de prelucrare și exploatare.



Experimental s-a dovedit că orice pereche de monomeri poate fi copolimerizată. Mai mult o serie de derivați nesaturați, nepolimerizabili, copolimerizează ușor cu parteneri adecvați. Astfel, anhidrida maleică, stilbenul (1,2 difenilena), derivați etervinilici,  $\alpha$ -metilstirenul nu homopolimerizează pe cale radicalică, dar copolimerizează cu stiren, acilați sau butadienă. S-a constatat că în asemenea copolimeri, fracțiunea corespunzătoare *merilor* proveniți din componenta nepolimerizabilă atinge maximum 50%.

Teoria copolimerizării s-a întemeiat mai ales pe cercetarea particularităților reacției de propagare, care imprimă caracterul specific al acestui proces, inițierea și întreruperea prezentând mare similitudine cu fazele corespunzătoare ale *homopolimerizării*.

În sinteza copolimerilor, un factor deosebit de important este raportul cantitativ al reactanților pe de o parte și mai ales reactivitatea monomerilor (determinată de efecte de polaritate, rezonanță și sterice) în raport cu radicalul inițiator, pe de altă parte, deoarece procesul poate epuiza la un moment dat una dintre componentele sistemului, producând abateri sensibile în compoziția produselor de reacție, pe măsura creșterii conversiei.

### 2.6.1. Reacțiile elementare ale copolimerizării

Prin polimerizarea a doi monomeri  $M_1$  și  $M_2$  se formează doi macroradicali  $M_1^{\cdot}$  și  $M_2^{\cdot}$ , ce diferă unul de altul prin grupa finală, purtătoare a valenței libere.

Pentru stabilirea relației cantitative de compoziție în cazul unui sistem binar format din moleculele  $M_1$  și  $M_2$ , D o s t a l a admis că macroradicalul va avea drept unitate structurală terminală unul dintre merii  $M_1$  sau  $M_2$ . Astfel, în sistemul de copolimerizare se vor afla simultan două tipuri de macroradicali — cu unitate structurală  $M_1$  sau  $M_2$  [640].

Alți cercetători [643—647] consideră că cinetica și mecanismul copolimerizării sînt influențate numai de activitatea ultimei unități structurale a macroradicalului. Astfel, fiecare tip de radical poate adăuna nu numai la molecula propriului monomer, ci și la cea a monomerului străin sau la *comonomer*. Rezultă că va exista un număr mai mare de reacții de creștere, decît în sistemele monocomponente și deci și vitezele corespunzătoare vor fi diferite.

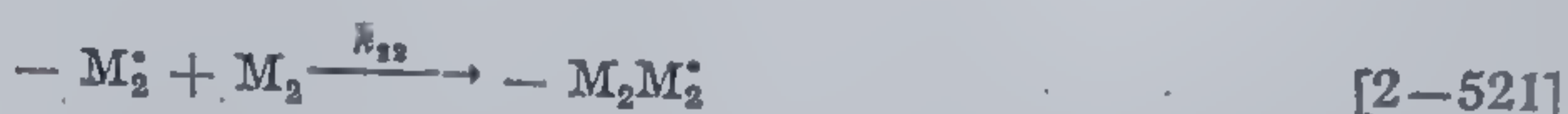
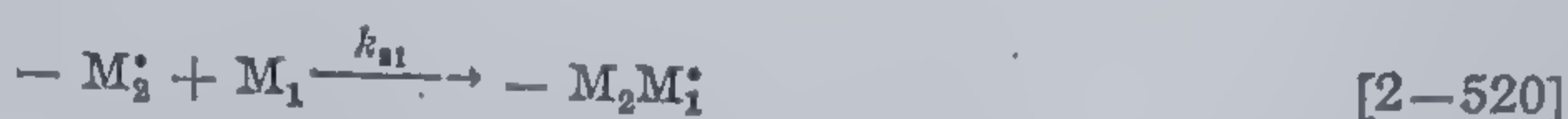
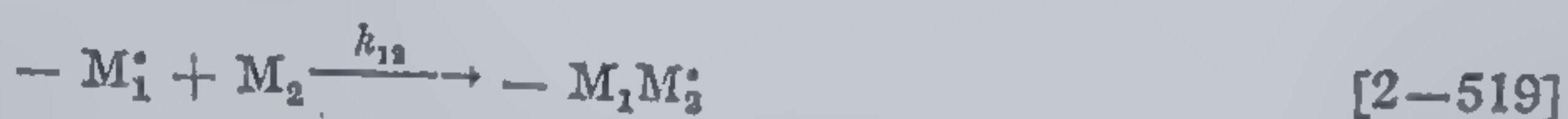
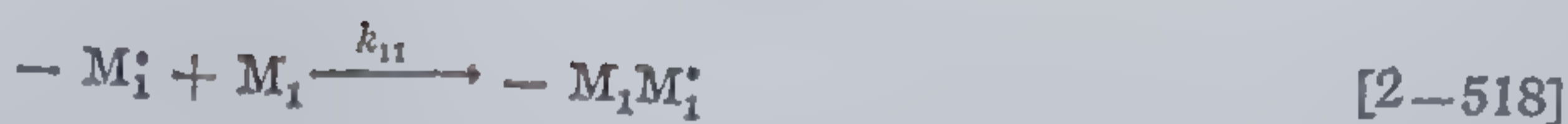
Cinetica procesului de copolimerizare poate fi reprezentată prin următoarea schemă:

**Inițierea :**

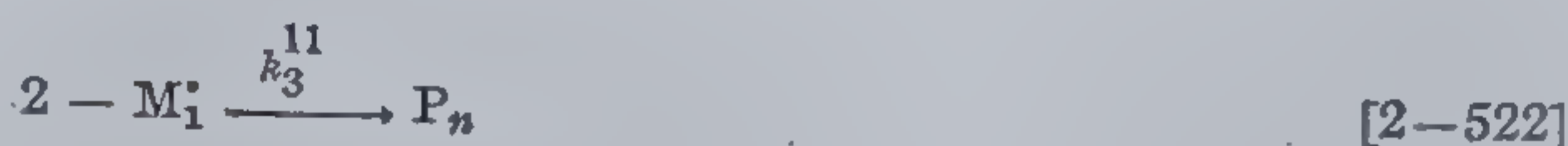




## Creșterea lanțului :



## Întreruperea creșterii :



În care :

I $^{\cdot}$  — un radical oarecare, inițiator

M<sub>1</sub> și M<sub>2</sub> — cei doi monomeri

M<sub>1</sub><sup>·</sup> și M<sub>2</sub><sup>·</sup> — macroradicalii cu unitatea structurală terminală M<sub>1</sub> și M<sub>2</sub>

P<sub>n</sub> — polimer inactiv sau mort

## 2.6.1.1. Ecuația de compoziție a sistemelor bicomponente

Prima încercare de a trata sistematic cinetica copolimerizării a fost realizată de către F. T. Wall [641], după 20 de ani de la inițierea studiilor privind copolimerizarea și 10 de la apariția în comerț a copolimerilor. El a plecat de la ideea că vitezele relative de adiție ale monomerilor, la macroradicalii în creștere sînt determinate exclusiv de natura și proporțiile lor relative, ajungînd la expresia :

$$n = rx \quad [2-525]$$

unde  $x = M_1/M_2$ , raportul monomerilor introduși în reacție, iar  $n = m_1/m_2$  — raportul monomerilor adiționați în copolimerul ce rezultă ;  $r = k_1/k_2$  — viteza relativă de adiție a celor doi monomeri la lanțul în creștere.

Această ecuație, deosebit de simplă, își mai găsește și astăzi utilizări, în numeroase tipuri de copolimerizare radicalică și ionică. Necesitatea modificării și adaptării sale de la caz la caz nu s-a impus atît în urma descoperirii unor procese care să nu poată fi descrise prin această expresie, ci excepțiile au apărut, mai ales atunci cînd unul din monomeri, aflat în cantitate mică a prezentat deosebită reactivitate. Totuși, ecuația lui F. T. Wall nu cuprinde cazul general al copolimerizării, pe de o parte,



pentru că nu ia în considerare dependența raportului  $k_1/k_2$  de conținutul procentual în monomeri, iar pe de altă parte, pentru că nu poate explica o serie de date experimentale acumulate în ultimii ani și anume: absența tendinței de copolimerizare a unor monomeri activi în homopolimerizare-acetat de vinil/*p*-clorstiren sau acetat de vinil/stiren —, sau cazul *heterocopolimerizării* (copolimerizarea unui sistem format din doi monomeri dintre care unul nepolimerizabil: anhidridă maleică/stiren).

Un fapt important, consemnat aproape simultan de către F. R. Mayo, și F. Lewis [642], T. Alfrey și G. Goldfinger [643] și F. T. Wall [644] a fost acela că reactivitatea monomerului ce adăunează este determinată de natura ultimei unități fixate la macroradicalul în creștere. Mai mult s-au descoperit numeroase exemple, bine fundamentate, ce dovedesc că reactivitatea unui monomer dat, este funcție chiar de unitățile mai îndepărtate din lanțul crescător, decât de cea terminală. Autorii menționați, după o serie de presupuneri simplificatoare și luând în considerare efectele produse de adăuna ultimei unități asupra vitezelor de adăune, reușesc să deducă o ecuație de compoziție mai generală. În acest sens se admite că [645]:

- 1) Ambii monomeri, reacționează prin același mecanism bimolecular;
- 2) Catenele macromoleculare sînt suficient de lungi, astfel că în procesul de creștere, numărul trecerilor de la radicalul  $M_1$  la  $M_2$  este egal cu cel invers, influența grupelor finale asupra compoziției copolimerului neluîndu-se în considerare. Dacă unui radical inițiator îi revin doar cîteva unități monomere de tip diferit, sînt de așteptat abateri de la teorie.

3)  $\frac{[M_1]}{[M_2]}$  corespunde raportului concentrațiilor monomerului în zona de reacție. Ecuația copolimerizării nu este aplicabilă procedurii în emulsie și nu poate fi utilizată, în cazul cînd compusul format precipită în timpul reacției. Deci caracterul omogen al amestecului de reacție, prezintă o deosebită importanță în utilizarea ecuației copolimerizării.

4) Viteza relativă de reacție a fiecăruia dintre radicali, cu cei doi monomeri, depinde numai de unitatea finală a radicalului, fără să ia în considerare efectul unității penultime sau a solventului, deși s-a demonstrat rolul acestora în determinarea vitezei de reacție (tabela 108).

5) Toate reacțiile de creștere a lanțului sînt ireversibile. Această presupunere trebuie însă aplicată cu atenție, căci reacțiile de polimerizare devin reversibile la temperaturi suficient de mari, mai ales la concentrații mici ale monomerului. Astfel, reacția de polimerizare a stirenului devine sensibil reversibilă la concentrații de 0,05 M ale monomerului și la temperatura de 200°. Polimerii monomerilor disubstituiți sînt și mai puțin stabili. În cazul metacrilatului de metil echilibrul polimerizare — depolimerizare se instaurază deja la 100° [647], iar pentru  $\alpha$  — metilstiren, temperatura limită este de 61°C [648]. Reversibilitatea la anumite temperaturi, este explicabilă prin adăuna radicalului stabilizat prin rezonanță la monomerul neconjugat. Astfel, rezonanța tipului benzilic dispăre prin adăuna radicalului stirenului la acetatul de vinil. Reversibilitatea este un factor important în determinarea compoziției copolimerilor olefine-bioxid de sulf [649].



Autorii menționați, stabilesc ecuația de compoziție, plecând de la aceste presupuneri și de la cele 4 reacții tipice de creștere exprimate în schema copolimerizării. Viteza fiecărei etape poate fi reprezentată ca produsul constantei corespunzătoare și concentrațiilor monomerului și radicalului:

$$v_{11} = k_{11}[M_1^*][M_1] \quad [2-526]$$

$$v_{12} = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad [2-527]$$

$$v_{21} = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad [2-528]$$

$$v_{22} = k_{22}[M_2^*][M_2] \quad [2-529]$$

Deci vitezele dispariției monomerilor  $M_1$  și  $M_2$  prin fixarea lor în copolimer vor fi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad [2-530]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad [2-531]$$

Aplicând condițiile sistemului staționar, deci presupunând că viteza de dispariție a unui radical dat (spre exemplu  $M_1^*$ ) este egală cu cea de formare, se poate scrie:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad [2-532]$$

deci fiecare tip de radical polimer, se menține la o anumită concentrație caracteristică, care respectă ecuația [2-532]. Aceasta atestă că, concentrația radicalului polimer cu terminația  $[M_1^*]$  ce reacționează cu monomerul  $[M_2]$  se găsește în echilibru cu cea a macroradicalului terminat prin  $M_2^*$ , care reacționează cu monomerul  $M_1$ . În acest caz se poate exprima concentrația radicalului polimer în creștere  $M_1^*$  funcție de  $M_2^*$ :

$$[M_1^*] = \frac{k_{22}[M_1]}{k_{12}[M_2]} [M_2^*] \quad [2-533]$$

Dacă se introduce valoarea  $[M_1^*] = f[M_2^*]$  din ecuația [2-532] în cea rezultând din împărțirea [2-530] la [2-531]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_2]} \quad [2-534]$$

atunci

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{\frac{k_{21}}{k_{22}} [M_2] + [M_1]} \quad [2-535]$$

notînd:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ și } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$$



ecuația [2-535], în forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad [2-536]$$

reprezentînd ecuația generală a copolimerilor sub forma sa diferențială, valabilă pentru orice copolimer format instantaneu, cu o compoziție instantanee a monomerilor.

După rearanjarea ecuației [2-536] și înlocuirea valorilor  $M_1/M_2 = x$ , iar  $dM_1/dM_2 = m_1/m_2 = n$ , se ajunge la forma:

$$n = \frac{r_1 x + 1}{(r_2/x) + 1} \quad [2-537]$$

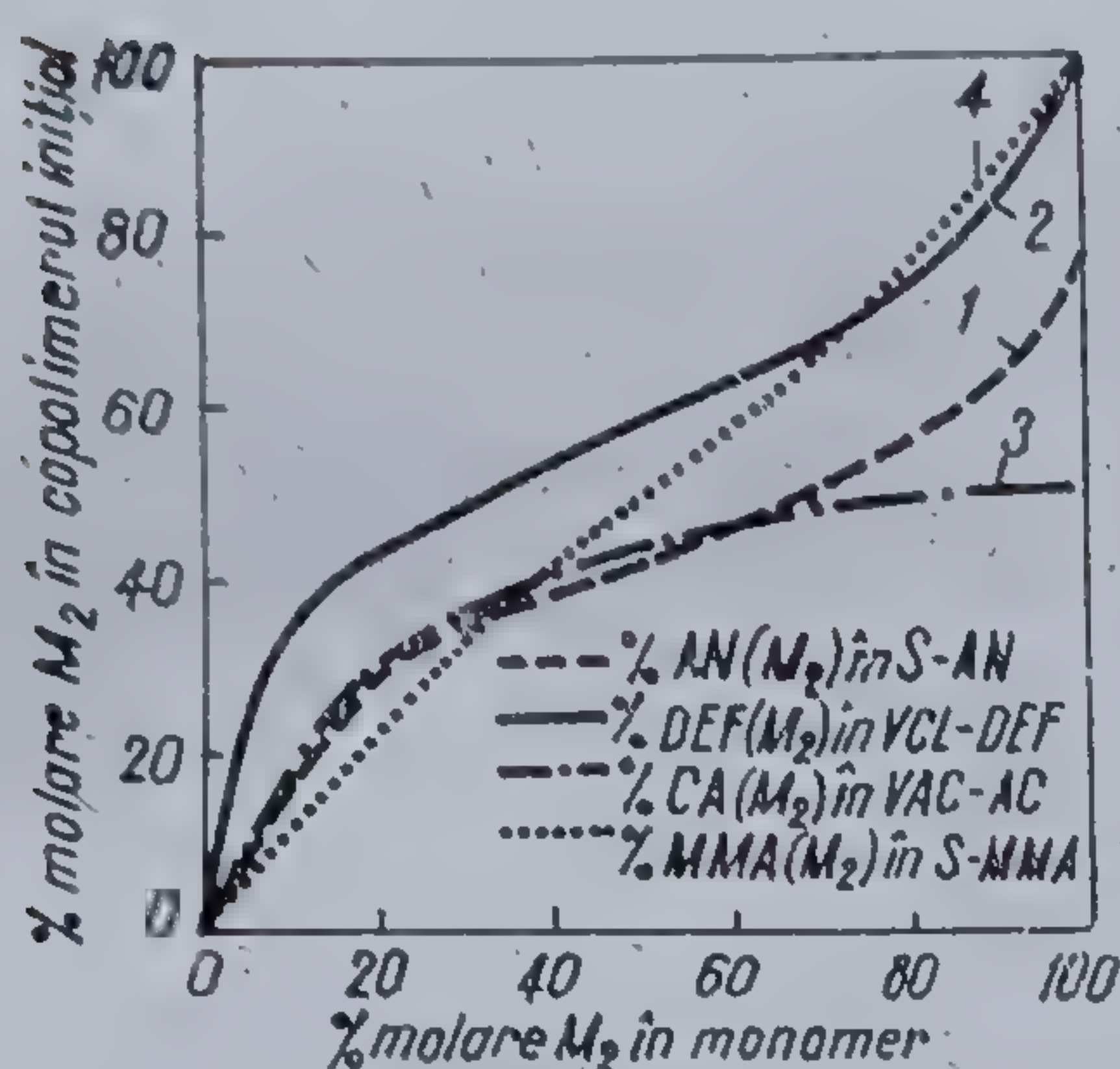


Fig. 112 Copolimerizarea sistemelor: 1-dietilfumarat (DEF), acid crotonic (AC), nitril acrilic (NA), acetat de vinil (VAc stiren] (S), metacrilat de metil (MMA), clorură de vinil (CIV) [153]

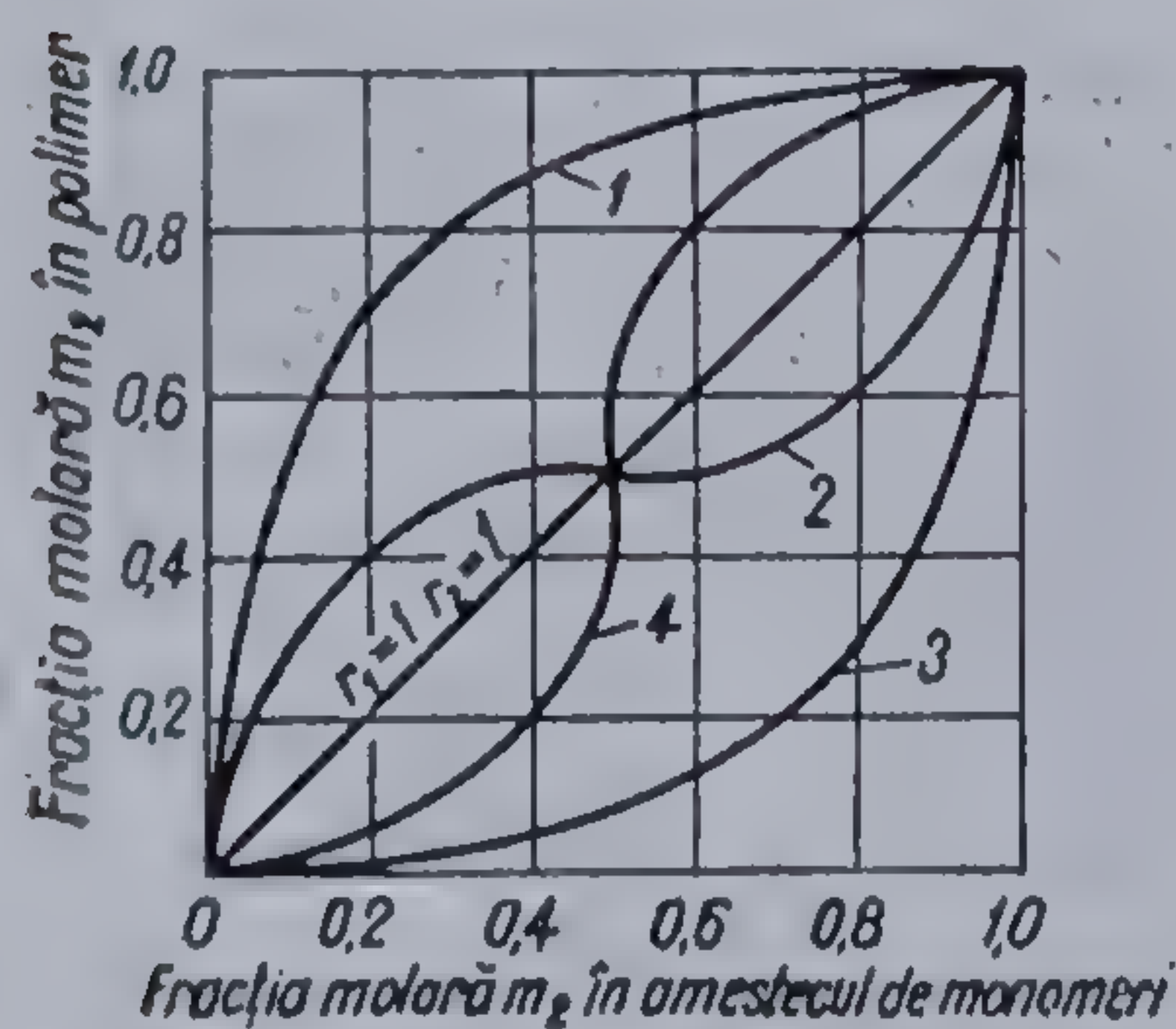


Fig. 113 Reprezentarea grafică a compoziției unui copolimer pentru diferite valori ale constantelor  $r_1$  și  $r_2$  [333]

Această ecuație, mai completă decât cea inițial prezentată de F. T. Wall are avantajul că descrie procesele de copolimerizare azeotropă, luînd în considerare efectul ultimei unități a catenei în creștere. În figura 112 sînt reprezentate, cîteva cazuri tipice de copolimerizare.

Rapoartele  $k_{11}/k_{12} = r_1$  și  $k_{22}/k_{21} = r_2$  reprezintă activitatea relativă a radicalilor  $M_1\cdot$ , respectiv  $M_2\cdot$ , în raport cu ambii monomeri; ele sînt mărimi constante pentru sistemul și temperatura dată. În figurile 113 și 114 se redau cîteva curbe, referitoare la compoziția copolimerilor în funcție de diferite valori ale lui  $r_1$  și  $r_2$ . Curba 1 din figura 114, s-a trasat, pentru cazul în care  $r_1 = 0,1$  și  $r_2 = 10$ , deci cînd monomerul  $M_2$  este mai activ decât  $M_1$ , față de ambele tipuri de macro-radicali în creștere. Curba 2, reprezintă cazul în care  $r_1 = r_2 < 1$ . Aceasta înseamnă că în reacția cu radicalul liber de tipul  $M_1\cdot$ , monomerul  $M_2$  este mai reactiv, în timp ce pentru reacția cu  $M_2\cdot$ , monomerul  $M_1$  este mai reactiv ca  $M_2$ . Pentru această condiție, curba de compoziție se intersectează cu dreapta ce trece prin origine formînd un unghi de  $45^\circ$ , ceea ce arată, că există un raport al componentelor pentru care se formează un copolimer azeotrop. Curba 3, reprezintă cazul invers, celui dat de curba 1, deci  $r_1 = 10$  și  $r_2 = 0,1$ , respec-



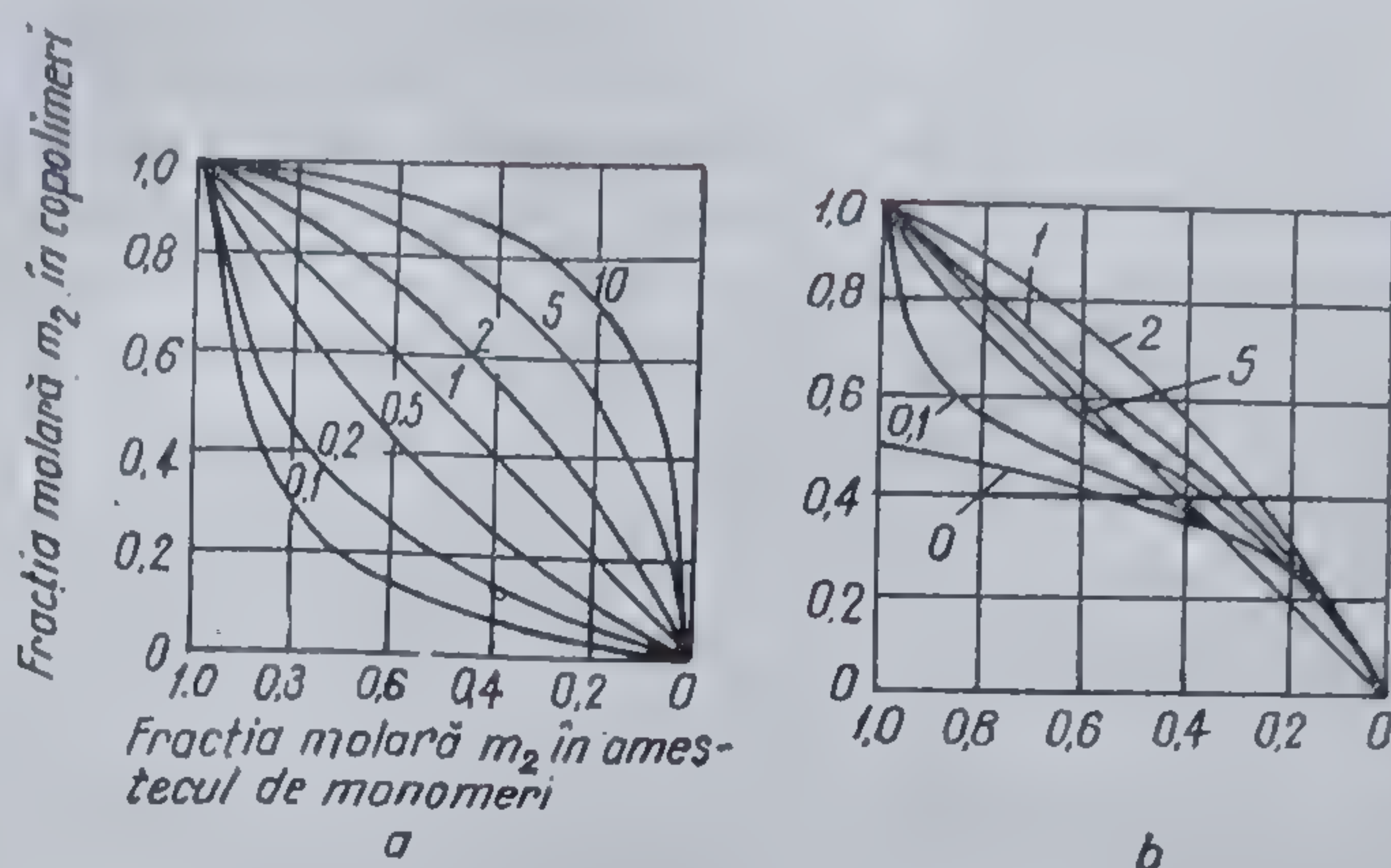


Fig. 114 Compoziția copolimerului, funcție de compoziția amestecului inițial de monomeri: a — cazul ideal și diferite valori ale constantei  $r_1$ ; b — pentru  $r_2 = \text{const.}$  și  $r_1$ , având valorile indicate pe grafic [333]

tiv  $r_1 > 1$  și  $r_2 < 1$ . În sfârșit, curba 4, se referă la  $r_1 = r_2 = 7,4$ , respectiv  $r_1 = r_2 > 1$ .

În baza a numeroase date experimentale, s-a realizat o generalizare empirică, conform căreia produsul activităților relative ( $r_1 \cdot r_2$ ) este întotdeauna egal sau mai mic ca unitatea ( $1/r_1 \geq r_2$ ).

Copolimerul format în stadiul inițial al procesului nu se caracterizează prin aceeași compoziție chimică ca amestecul de comonomeri. O compoziție unitară a copolimerului este posibilă numai dacă se respectă următoarea condiție:

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad [2-538]$$

și numai în cazul special, în care  $r_1 = r_2 = 1$  — compoziția produsului inițial este identică cu cea a amestecului de monomeri din care s-a format pentru toate concentrațiile  $[M_1]$  și  $[M_2]$ . Când condiția [2-538] nu este îndeplinită, produsul de reacție în stadiul inițial este mai bogat în comonomerul mai activ, deci care se consumă mai repede; iar copolimerul format final, deci la o conversie mai mare, este mai bogat în componenta mai puțin activă. Rezultă că produsele de reacție se caracterizează prin compoziții chimice diferite.

Scopul principal al studiului copolimerizării, este determinarea valorilor  $r_1$  și  $r_2$ , pentru diferite perechi monomere, urmărind prezicerea compoziției chimice a produselor de reacție.

O primă cale este determinarea valorilor  $r_1$  și  $r_2$  din ecuația de compoziție [2-537], care conține  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ ,  $[m_1]$ ,  $[m_2]$  (concentrațiile molare ale monomerilor în copolimerul format instantaneu) și cele două necunoscute  $r_1$  și  $r_2$ . Prin rezolvarea de două ori a acestei ecuații pentru



două valori diferite ale lui  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ ,  $[m_1]$  și  $[m_2]$  se obțin valorile pentru constantele copolimerizării.

O altă metodă este cea a dreptelor intersectate. În acest scop, se supun copolimerizării amestecuri de monomeri cu diferite rapoarte molare. Copolimerul format în primul stadiu al reacției se separă și se analizează.

Cele mai bune valori rezultă prin reprezentarea grafică a datelor experimentale în coordonatele: *compoziție copolimer — compoziție comonomer* și compararea lor cu curba teoretică care corespunde ecuației [2-537].

F. R. Mayo și F. Lewis [642] au folosit cu rezultate satisfăcătoare metoda în care se ia valoarea lui  $r_2$  ca funcție liniară a lui  $r_1$ , utilizând ecuația generală a copolimerizării scrisă sub forma:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \quad [2-539]$$

sau

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \quad [2-540]$$

Fiecare pereche de valori  $d[M_1]$ ,  $d[M_2]$  și  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ , din aceste ecuații reprezintă o dreaptă determinată de  $r_1$  și  $r_2$ . Fiecare experiență va furniza deci un segment de dreaptă, iar punctul de intersecție a două determinări succesive va da valorile  $r_1$  și  $r_2$  pentru sistemul cercetat. Intersecția diferitelor segmente de dreaptă se realizează în genere astfel încât ele definesc o suprafață oarecare, reprezentând măsura erorilor experimentale (Fig. 115).

Această metodă, avînd la bază forma diferențială a ecuației de compoziție a copolimerilor nu poate fi aplicată decît la reacții conduse în domeniul conversiilor foarte mici (1-3%).

Constantele de activitate se mai pot determina și prin metoda integrării ecuației [2-536], care conduce la expresia:

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_1][M_2]_0}{[M_2][M_1]_0} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{[(r_1-1)M_1/M_2 - r_2 + 1]}{(r_1-1)[M_1]_0/[M_2]_0 - r_2 + 1} \quad [2-540]$$

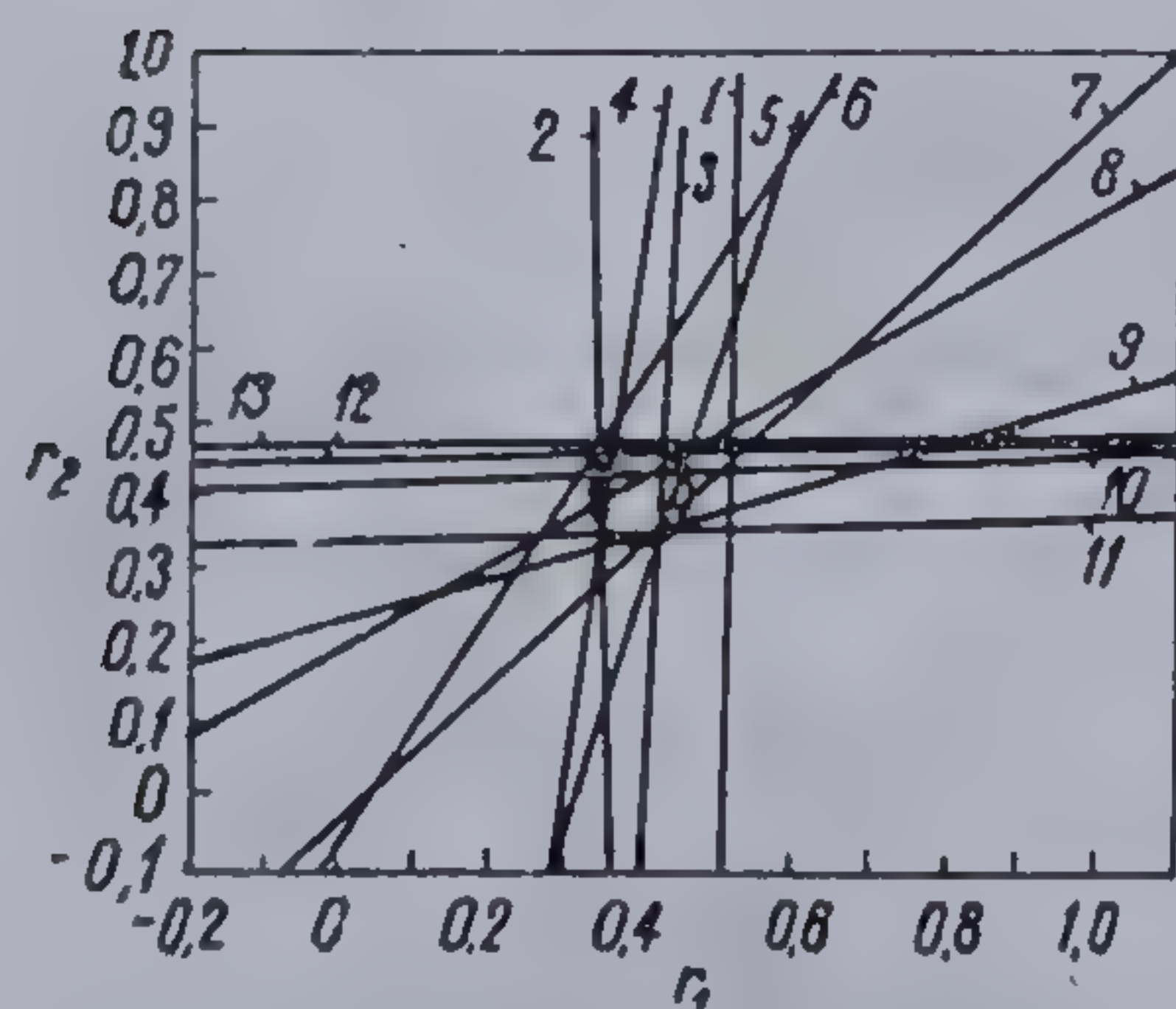


Fig. 115 Determinarea constantelor  $r_1$  și  $r_2$  prin metoda dreptelor intersectate [643]

unde  $[M_1]_0$ ,  $[M_2]_0$  — concentrațiile molare inițiale ale celor doi monomeri;

$[M_1]$  și  $[M_2]$  — concentrațiile monomerilor nereacționați la un moment al copolimerizării.

Ecuația [2-540] poate fi scrisă și sub forma:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1]_0/[M_2]_0}}{\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1]_0/[M_2]_0}} \quad [2-541]$$

în care:  $p = (1-r_1)/(1-r_2)$  [2-542]



Reprezentarea grafică a ecuației [2-541] se face în coordonate  $r_1$  (pe ordonată) și  $r_2$  (pe abscisă), fiecare experiență furnizând o dreaptă. Prin intersecția unui număr de drepte, egal cu numărul experiențelor se determină valorile  $r_1$  și  $r_2$ . Erorile se deduc din mărimea suprafeței formate de intersecțiile dreptelor (Fig. 116).

M. Fineman și S. D. Ross [654] exprimă ecuația generală de compoziție a polimerilor într-o formă liniară de tipul:

$$(n-1)/x = r_1 - (n/x^2)r_2 \quad [2-543]$$

unde  $n = d[M_1]/d[M_2]$ ;  $x = [M_1]/[M_2]$ .

Membrul stâng al relației și conținutul parantezei membrului drept se calculează din datele fiecărei experiențe. Se reprezintă grafic dependența  $\frac{(n-1)}{x}$  de  $n/x^2$  și prin punctele obținute se trasează dreapta cea mai potrivită cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Punctul de intersecție și panta dreptei determină valorile  $r_1$  și  $r_2$  (Fig. 117).

*Determinarea constantelor de activitate prin metoda grafică.* Aplicând metoda integrării prin rezolvarea ecuației [2-541], pentru anumite valori ale lui  $p$ , se obțin și soluții imaginare. Reprezentarea grafică a acestei ecuații, este complicată din cauza dificultăților ce apar la selectarea valorilor  $p$  și a faptului că ea nu dă dependența funcțională dintre mărimile  $r_1$  și  $r_2$ . Din ecuația [2-542] se observă că mărimea  $p$  este constantă, fiind determinată de  $r_1$  și  $r_2$ . De asemenea, ea reprezentând raportul molar dintre componentele  $M_2/M_1$ , pentru copolimerizarea azeotropă va avea un sens fizic determinat. Rezultă că mărimea  $p > 0$  când  $r_1$  și  $r_2$  au valori mai mari sau mai mici ca unu (posibilitățile copolimerizării azeotrope); valori negative ale acestui parametru, indică alte compoziții decât cele azeotrope. Pentru determinarea lui  $p$  este suficientă utilizarea datelor provenind din experiențele efectuate pentru stabilirea ecuației [2-541]. Reprezentarea grafică în sistemul de coordonate:  $[M_1]_0$ ,  $\frac{[M_1]}{[M_1]_0}$ , în care  $[M_1]$  este procentul molar al aceluiași monomer în copolimer, permite determinarea posibilității de coincidență a compoziției amestecului inițial cu cea a copolimerului  $\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = 1$ .

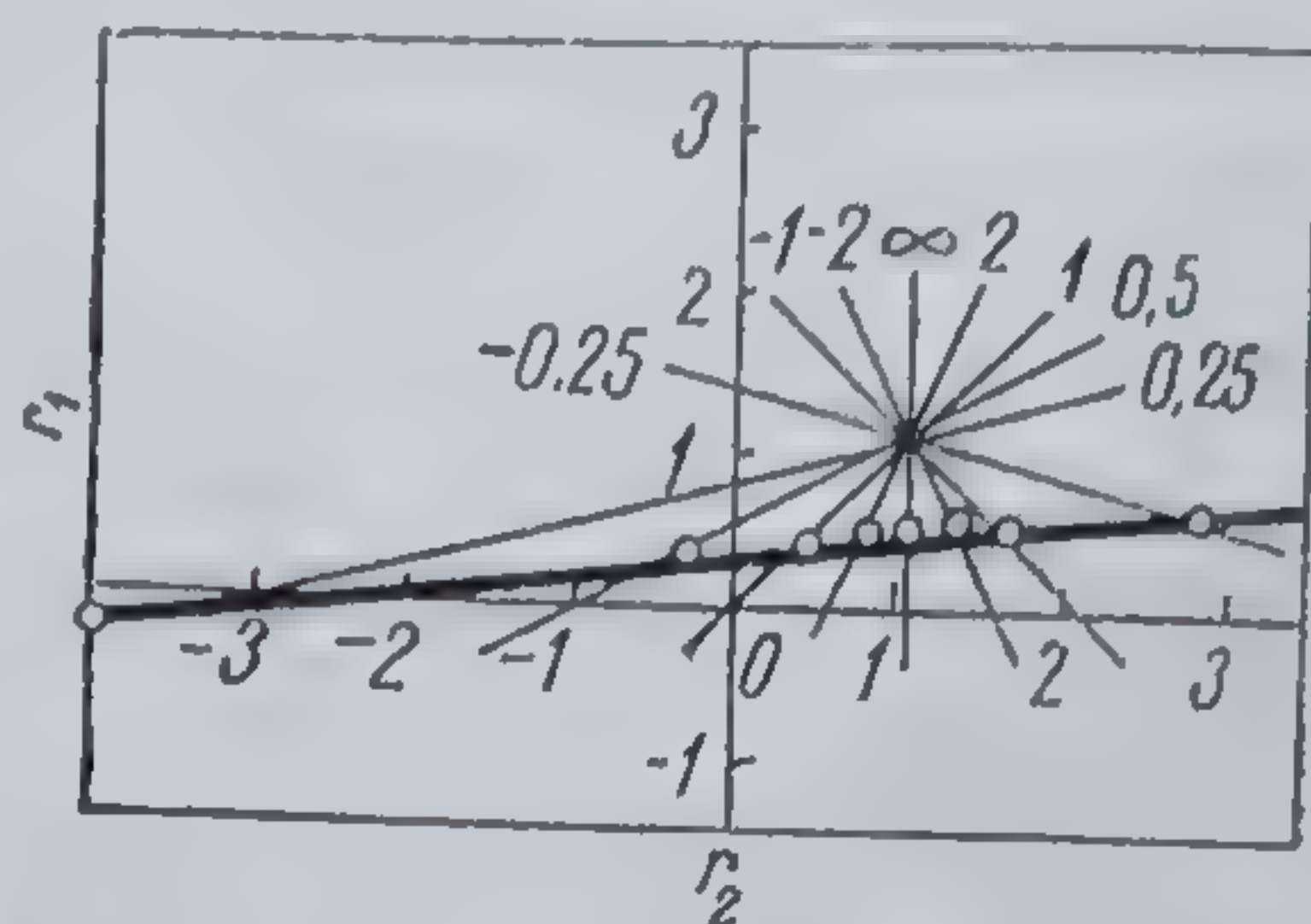


Fig. 116 Determinarea constantelor  $r_1$  și  $r_2$  prin metoda integrării [643]

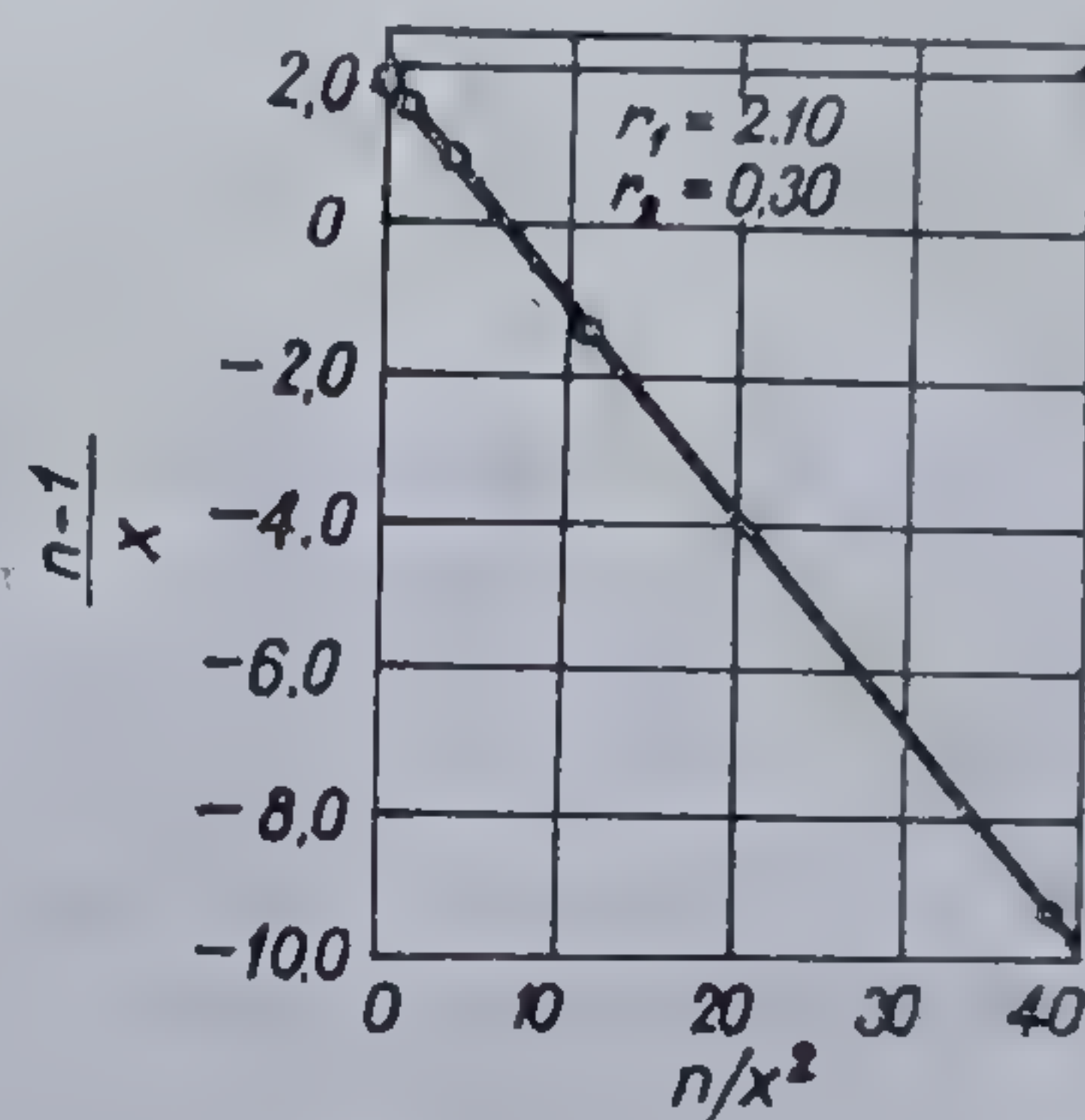


Fig. 117 Determinarea constantelor  $r_1$  și  $r_2$  prin metoda Fineman-Ross [655]



A. A b k i n şi S. S. M e d v e d e v [655], elaborează, pentru sistemele cercetate de ei, o metodă simplă de calcul a constantelor folosind ecuaţia integrală aproximativă stabilită de C. Walling şi E. R. Briggs [656]:

$$\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = \frac{[M_2]^k}{[M_2]_0} \quad [2-544]$$

în care:

$$k = \frac{\frac{r_1[M_1]_0}{[M_2]_0} + 1}{r_2 + \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \quad [2-545]$$

$[M_1]_0$  şi  $[M_2]_0$  — sînt concentraţiile iniţiale ale monomerilor, iar  $[M_1]$  şi  $[M_2]$  concentraţiile monomerilor la un moment dat. În acest caz, pentru determinarea valorilor  $r_1$  şi  $r_2$ , se impune efectuarea unei serii de experienţe la diferite raporturi ale componentelor. Prin înlocuirea valorilor  $[M_1]_0$ ,  $[M_2]_0$ ,  $[M_1]$  şi  $[M_2]$  în ecuaţia [2-544] rezultă  $k$ .

O metodă modernă, utilizată curent la determinarea constantelor de activitate ale copolimerizării este cea a rezonanţei magnetice nucleare, care a dat rezultate bune mai ales în cazul sistemelor formate din acrilat de metil şi diferiţi metacrilati, acetat sau clorură de vinil [659, 660]. În tabela 109 sînt cuprinse constantele de copolimerizare aparţinînd cîtorva perechi de monomeri mai frecvent utilizate.

O altă posibilitate simplă de calcul a constantelor copolimerizării propusă recent în literatura de specialitate [659] este cea analitică, avînd la bază metoda liniarizării prin utilizarea ecuaţiilor simetrice, pornind de la ecuaţiile lui F. R. M a y o şi F. L e w i s şi ale lui F i n e m a n şi R o s s.

Pentru a lua în considerare în egală măsură contribuţia datelor experimentale la determinarea valorilor  $r_1$  şi  $r_2$ , este necesară în primul rînd găsirea ecuaţiilor ce leagă aceste mărimi, simetrice în raport cu  $r_1$  şi  $r_2$ . Pornind de la ecuaţia lui F i n e m a n - R o s s scrisă sub formele:

$$x - \frac{1}{n} = \frac{x}{n} \cdot r_1 - r_2 \quad [2-546]$$

sau

$$\frac{1}{x} - n = \frac{n}{x} r_2 - r_1 \quad [2-547]$$

unde  $n = m_1[M_2]/m_2[M_1]$ ;  $x = [M_1]/[M_2]$ ; întrucît ecuaţia [2-546] trece în [2-547] multiplicîndu-se cu  $n/x$  şi invers, [2-547] se transcrie în [2-546] multiplicînd cu  $x/n$ , este evident că înmulţind [2-546] cu  $\sqrt{n/x}$ , iar [2-547] cu  $\sqrt{x/n}$ , va rezulta expresia

$$\sqrt{\frac{n}{x}} - \frac{1}{\sqrt{nx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{n}} - r_2 \sqrt{\frac{n}{x}} \quad [2-548]$$



Tabela 109

Reactivitățile relative ale câtorva perechi de monomeri [657]

| $M_1$                          | $M_2$                               | $r_1$            | $r_2$             | $t^\circ\text{C}$ | Obs. |
|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------|
| 1                              | 2                                   | 3                | 4                 | 5                 | 6    |
| Nitril<br>acrilic              | $\alpha$ -Acetostiren <sup>11</sup> | 0,08 $\pm$ 0,01  | 0,4 $\pm$ 0,05    | 75                |      |
|                                | Clorură de alil                     | 5,5              | —                 | 60                |      |
|                                | Clorură de alil                     | 3,0 $\pm$ 0,2    | 0,05 $\pm$ 0,01   | 60                |      |
|                                | Butadienă                           | 0,0 $\pm$ 0,04   | 0,35 $\pm$ 0,08   | 50                |      |
|                                | Butadienă                           | 0,05 $\pm$ 0,01  | 0,35 $\pm$ 0,01   | 50                | a    |
|                                | Butadienă                           | 0,0              | 0,46 $\pm$ 0,03   | 50                | a    |
|                                | Cloropren                           | 0,01 $\pm$ 0,01  | 6,07 $\pm$ 0,53   | 50                |      |
|                                | Fumarat de dietil                   | 8                | 0                 | 60                | b, c |
|                                | Maleat de dietil                    | 12               | 0                 | 60                | b, c |
|                                | 2,5 diclorstiren                    | 0,26 $\pm$ 0,02  | 0,09 $\pm$ 0,02   | 41,5              |      |
|                                | 2,5 diclorstiren                    | 0,22 $\pm$ 0,05  | 0,07 $\pm$ 0,05   | 65                |      |
|                                | 2,5 diclorstiren                    | 0,25 $\pm$ 0,11  | 0,07 $\pm$ 0,06   | 86,5              |      |
|                                | Difenilacetilenă                    | 13,6 $\pm$ 1,0   | 0                 | 60                | c    |
|                                | Hexină—1                            | 5,4 $\pm$ 0,3    | 0                 | 60                | c    |
|                                | Hexină—2                            | 12,2 $\pm$ 2,4   | 0                 | 60                | c    |
|                                | Izopren                             | 0,03 $\pm$ 0,03  | 0,45 $\pm$ 0,05   | 50                |      |
|                                | Anhidridă maleică                   | 6                | 0                 | 60                | b, c |
|                                | $\alpha$ -Metil stiren              | 0,06 $\pm$ 0,02  | 0,1 $\pm$ 0,02    | 75                |      |
|                                | $\alpha$ -Cloracrilat de metil      | 0,15 $\pm$ 15%   | 2,0 $\pm$ 15%     | 70                |      |
|                                | Metil vinil cetonă                  | 0,61 $\pm$ 0,04  | 1,78 $\pm$ 0,22   | 60                |      |
|                                | Fenilacetilenă                      | 0,28 $\pm$ 0,03  | 0,33 $\pm$ 0,05   | 60                |      |
|                                | Tetracloretlenă                     | 470              | 0                 | 60                | b, c |
|                                | Tricloretenă                        | 67               | 0                 | 60                | b, c |
|                                | Acetat de vinil                     | 4,05 $\pm$ 0,3   | 0,061 $\pm$ 0,013 | 60                |      |
|                                | Acetat de vinil                     | 6 $\pm$ 2        | 0,02 $\pm$ 0,02   | 60                |      |
|                                | Acetat de vinil                     | 6,0 $\pm$ 15%    | 0,07 $\pm$ 15%    | 70                |      |
|                                | Benzoat de vinil                    | 5,0 $\pm$ 0,05   | 0,05 $\pm$ 0,05   | 75                |      |
|                                | Clorură de vinil                    | 3,28 $\pm$ 0,06  | 0,02 $\pm$ 0,02   | 60                |      |
|                                | Clorură de vinil                    | 3,7              | 0,074             | 50                |      |
|                                | Vinil etil eter                     | 5                | 0                 | 60                | b, c |
|                                | Vinil 2-etil hexanat                | 12 $\pm$ 2       | 0,01 $\pm$ 0,01   | 50                |      |
| Nitril<br>acrilic<br>Butadienă | Formiat de vinil                    | 300 $\pm$ 0,05   | 0,04 $\pm$ 0,005  | 60                |      |
|                                | Clorură de viniliden                | 0,91 $\pm$ 0,10  | 0,37 $\pm$ 0,10   | 60                |      |
|                                | p-Clorstiren                        | 1,07             | 0,42              | 50                | a    |
|                                | 1-cian 1,3 butadienă                | 0                | 1,70              | 50                |      |
| Acrilat de<br>cloretil         | 2,5-Diclorstiren                    | 0,65 $\pm$ 0,1   | 0,2 $\pm$ 0,04    | 70                |      |
|                                | 2,5-Diclorstiren                    | 0,46 $\pm$ 0,1   | 0,46 $\pm$ 0,01   | 50                | a    |
|                                | Acetat de alil                      | 5,5 $\pm$ 0,1    | 0                 | 60                | c    |
|                                | Acrilat de metil                    | 0,9 $\pm$ 0,1    | 0,9 $\pm$ 0,1     | 60                |      |
| Cloropren                      | Acetat de metalil                   | 4 $\pm$ 1        | 0                 | 60                | c    |
|                                | Butadienă                           | 3,41 $\pm$ 0,07  | 0,059 $\pm$ 0,015 | 50                |      |
|                                | Izopren                             | 3,65 $\pm$ 0,11  | 0,133 $\pm$ 0,025 | 50                |      |
| o-Clorstiren                   | Anetol                              | 0,03 $\pm$ 0,005 | 18 $\pm$ 3        | 0                 | d    |
|                                | Anetol                              | 22 $\pm$ 8       | 0 $\pm$ 0,01      | 70                |      |
|                                | Inden                               | 3,5 $\pm$ 15%    | 0                 | 70                |      |
| p-Clorstiren                   | Acid metacrilic                     | 0,12 $\pm$ 15%   | 0,7 $\pm$ 15%     | 70                |      |
|                                | p-Metoxistiren                      | 0,86 $\pm$ 0,08  | 0,58 $\pm$ 0,03   | 60                |      |
|                                | p-Metilstiren                       | 1,15 $\pm$ 0,05  | 0,61 $\pm$ 0,03   | 60                |      |
|                                | p-Nitrostiren                       | 0,70 $\pm$ 0,08  | 0,91 $\pm$ 0,37   | 60                |      |



Tabela 109. (continuare)

| 1                   | 2                              | 3                 | 4                 | 5     | 6    |
|---------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| Acrilat de etil     | Clorură de alil                | 2,3               | 0,48 $\pm$ 0,05   | 70    |      |
| Anhidridă maleică   | Acetat de alil                 | 0,13              | 0,0075            | 30    |      |
|                     | Acetat de alil                 | +0,13             | +0,0075           | 38,5  |      |
|                     | Izostilben                     | 0,08 $\pm$ 0,08   | 0,07 $\pm$ 0,07   | 60    |      |
|                     | Stilben                        | 0,03 $\pm$ 0,03   | 0,03 $\pm$ 0,03   | 60    |      |
| Acrilat de metil    | Acetat de alil                 | 5                 | 0                 | 60    | b, c |
|                     | 2,5 Diclorstiren               | 0,15              | 4                 | 70    |      |
|                     | Difenilacetilenă               | 55 $\pm$ 5        | 0                 | 60    | c    |
|                     | Hexină-1                       | 11,2 $\pm$ 2      | 0                 | 60    | c    |
|                     | Hexenă-1                       | 8,5 $\pm$ 2       | 0                 | 60    | c    |
|                     | Anhidridă maleică              | 2,5               | 0                 | 60    | b, c |
|                     | Anhidridă maleică              | 2,5               | 0                 | 60    | b, c |
| Acrilat de metil    | Anhidridă maleică              | 2,8 $\pm$ 0,05    | 0,02              | 75    |      |
| Acrilat de metil    | Metilvinilsulfură              | 0,35              | 0,05              | 60    |      |
|                     | Fenilacetilenă                 | 0,02 $\pm$ 0,02   | 0,27 $\pm$ 0,04   | 60    |      |
|                     | Tetracloretilenă               | 200               | 0                 | 60    | b, c |
|                     | Tricloretilenă                 | 33                | 0                 | 60    |      |
|                     | Acetat de vinil                | 9 $\pm$ 2,5       | 0,1 $\pm$ 0,1     | 60    |      |
|                     | Clorură de vinil               | 5                 | —                 | 60    |      |
|                     | Clorură de vinil               | 9,0               | 0,083             | 50    |      |
|                     | Viniletileter                  | 3,3               | 0                 | 60    |      |
|                     | Clorură de viniliden           | 1                 | 1                 | 70    |      |
| Metacrilat de metil | Nitril acrilic                 | 1,35 $\pm$ 0,1    | 0,18 $\pm$ 0,10   | 60    |      |
|                     | Acetat de alil                 | 23                | 0                 | 60    | b, c |
|                     | Clorură de alil                | 50                | 0                 | 60    | b, c |
|                     | Cloracetat de alil             | 50                | 0                 | 60    | c    |
|                     | m-bromstiren                   | 0,48 $\pm$ 0,02   | 1,17 $\pm$ 0,25   | 60    |      |
|                     | p-bromstiren                   | 0,395 $\pm$ 0,08  | 1,10 $\pm$ 0,25   | 60    |      |
|                     | Butadienă                      | 0,25 $\pm$ 0,03   | 0,75 $\pm$ 0,05   | 90    |      |
|                     | m-clorstiren                   | 0,47 $\pm$ 0,075  | 0,91 $\pm$ 0,11   | 60    |      |
|                     | o-clorstiren                   | 0,50 $\pm$ 0,03   | 1,37 $\pm$ 0,1    | 60    |      |
|                     | p-clorstiren                   | 0,415 $\pm$ 0,02  | 0,89 $\pm$ 0,05   | 60    |      |
|                     | p-clorstiren                   | 0,4 $\pm$ 0,2     | —                 | 30-40 |      |
|                     | p-cianostiren                  | 0,22 $\pm$ 0,2    | 1,41 $\pm$ 0,13   | 60    |      |
|                     | 1,2-dicloropren 2              | 5,5 $\pm$ 0,8     | 0,017 $\pm$ 0,003 | 70    |      |
|                     | 2,5-diclorstiren               | 0,44              | 2,25              | 70    |      |
|                     | Maleat de dietil               | 20                | 0                 | 60    | b, c |
|                     | p-dimetilaminostiren           | 0,205 $\pm$ 0,02  | 0,11 $\pm$ 0,02   | 60    |      |
|                     | p-iodstiren                    | 0,310 $\pm$ 0,03  | 0,95 $\pm$ 0,20   | 60    |      |
| Metacrilat de metil | Acetat de izopropenil          | 30                | 0,017             | 75    |      |
|                     | Anhidridă maleică              | 6,7 $\pm$ 0,2     | 0,02              | 75    |      |
|                     | Metacrilonitril                | 0,67 $\pm$ 0,1    | 0,65 $\pm$ 0,06   | 60    |      |
|                     | Acetat de metalil              | 10                | 0                 | 60    | b, c |
|                     | Clorură de metalil             | 7,7               | 0                 | 60    | b, c |
|                     | p-metoxistiren                 | 0,29 $\pm$ 0,03   | 0,32 $\pm$ 0,05   | 60    |      |
|                     | $\alpha$ -cloracrilat de metil | 0,3 $\pm$ 15%     | 1,2 $\pm$ 15%     | 70    |      |
|                     | $\alpha$ -metilstiren          | 0,50 $\pm$ 0,03   | 0,04 $\pm$ 0,01   | 60    |      |
|                     | m-metilstiren                  | 0,53 $\pm$ 0,025  | 0,49 $\pm$ 0,02   | 60    |      |
|                     | p-metilstiren                  | 0,405 $\pm$ 0,025 | 0,44 $\pm$ 0,02   | 60    |      |
|                     | Pentaclorstiren                | 4,0 $\pm$ 0,4     | 0,35 $\pm$ 0,05   | 70    |      |
|                     | Stiren                         | 0,46 $\pm$ 0,026  | 0,52 $\pm$ 0,026  | 60    |      |



Tabela 109 (continuare)

| 1                      | 2                        | 3                 | 4                 | 5     | 6    |
|------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| $\alpha$ -Metil-stiren | Tricloretilenă           | 100               | 0                 | 60    | b, c |
|                        | Acetat de vinil          | 20 $\pm 3$        | 0,015 $\pm 0,015$ | 60    |      |
|                        | Vinil carbazol           | 2,0 $\pm 0,3$     | 0,20 $\pm 0,03$   | 70    |      |
|                        | Clorură de vinil         | 12,5              | 0                 | 60    | b, c |
|                        | Clorură de vinil         | 10                | 0,1               | 70    |      |
|                        | Clorură de viniliden     | 2,53 $\pm 0,01$   | 0,24 $\pm 0,03$   | 60    |      |
|                        | 2-vinilpiridină          | 0,395 $\pm 0,025$ | 0,86 $\pm 0,06$   | 60    |      |
|                        | 2-vinilpiridină          | 0,33 $\pm 15\%$   | 0,70 $\pm 15\%$   | 70    |      |
|                        | 2,5-diclorstiren         | 0,14              | 3                 | 70    |      |
|                        | Metacrilonitril          | 0,12 $\pm 0,02$   | 0,35 $\pm 0,02$   | 80    |      |
|                        | 2,5-diclorstiren         | 0,51              | 2,0               | 70    |      |
|                        | Clorură de vinil         | 8,3               | 0,10              | 70    |      |
|                        | Clorură de viniliden     | 1,8               | 0,55              | 70    |      |
|                        | Acid acrilic             | 0,22              | 0,35              | 70    |      |
|                        | Acid acrilic             | 0,15 $\pm 0,01$   | 0,25 $\pm 0,02$   | 60    |      |
|                        | Acrilonitril             | 0,41 $\pm 0,08$   | 0,04 $\pm 0,04$   | 60    |      |
|                        | Acrilonitril             | 0,41 $\pm 0,08$   | 0,03 $\pm 0,03$   | 75    |      |
|                        | Acrilonitril             | 0,37 $\pm 0,02$   | 0,05 $\pm 0,02$   | 50    |      |
|                        | Acrilonitril             | 0,52 $\pm 0,04$   | 0,03 $\pm 0,03$   | 67—80 | a    |
|                        | Acrilonitril             | 0,38 $\pm 0,03$   | 0,05 $\pm 0,02$   | 41,5  |      |
| Metilvinil-cetonă      | Acrilonitril             | 0,45 $\pm 0,03$   | 0,02 $\pm 0,02$   | 65    |      |
|                        | Acrilonitril             | 0,47 $\pm 0,03$   | 0,02 $\pm 0,02$   | 86,5  |      |
|                        | Acetat de alil           | 90                | 0,01              | 60    |      |
|                        | Clorură de alil          | 31,5 $\pm 4$      | 0,016 $\pm 0,016$ | 70    |      |
|                        | m-bromstiren             | 0,55 $\pm 0,33$   | 1,05 $\pm 0,21$   | 60    |      |
|                        | p-bromstiren             | 0,695 $\pm 0,02$  | 0,99 $\pm 0,07$   | 60    |      |
|                        | Butadienă                | 0,78 $\pm 0,01$   | 1,39 $\pm 0,03$   | 60    |      |
|                        | Butadienă                | 0,23 $\pm 0,07$   | 1,48 $\pm 0,08$   | 50    |      |
|                        | Butadienă                | 0,5 $\pm 0,1$     | 1,4 $\pm 0,2$     | 50    | a    |
|                        | n-butilvinilsulfonat     | 2,0 $\pm 0,5$     | 0,10 $\pm 0,05$   | 90    |      |
|                        | $\beta$ -cloretilacrilat | 0,54 $\pm 0,01$   | 0,10 $\pm 0,01$   | 60    |      |
|                        | Cloropren                | 0,05 $\pm 0,02$   | 7 $\pm 2$         | 70    |      |
|                        | Cloropren                | 0,00              | 6,3 $\pm 0,1$     | 50    |      |
|                        | Cloropren                | 15,6              | 0,24              | —18   | d    |
|                        | m-clorstiren             | 0,64 $\pm 0,05$   | 1,09 $\pm 0,23$   | 60    |      |
|                        | o-clorstiren             | 0,56 $\pm 0,03$   | 1,64 $\pm 0,07$   | 60    |      |
|                        | p-clorstiren             | 0,74 $\pm 0,025$  | 1,024 $\pm 0,05$  | 60    |      |
|                        | p-clorstiren             | 0,816 $\pm 0,03$  | 1,042 $\pm 0,05$  | 131   |      |
|                        | p-clorstiren             | 0,74 $\pm 0,025$  | 1,024 $\pm 0,05$  | 60    |      |
|                        | Anhidrida citraconică    | 0,15 $\pm 0,02$   | 0,01 $\pm 0,01$   | 60    |      |
| Stiren                 | p-cianstiren             | 0,28 $\pm 0,025$  | 1,16 $\pm 0,13$   | 60    |      |
|                        | Cis Dicloretenă          | 210 $\pm 15$      | 0                 | 60    | c    |
|                        | Cis Dicloretenă          | 50 — 100          | 0                 | 68    |      |
|                        | Trans-dicloretenă        | 37 $\pm 3$        | 0                 | 60    |      |
|                        | Trans-dicloretenă        | cca 11            | 0                 | 68    |      |
|                        | 1,2 Dicloropren 2        | 5 $\pm 0,08$      | 0,06 $\pm 0,01$   | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,2               | 0,8               | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,29              | 2,2               | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,30              | 1,8               | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 2,23              | 2,2               | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,31              | 1,9               | 70    |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,18 $\pm 0,07$   | 0,25 $\pm 0,09$   | 41,5  |      |
|                        | 2,5 Diclorstiren         | 0,32 $\pm 0,06$   | 0,08 $\pm 0,05$   | 65    |      |



Tabela 109 (continuare)

| 1               | 2                              | 3                 | 4                  | 5    | 6 |
|-----------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|------|---|
| Stiren          | 2,5 Diclorstiren               | 0,40 $\pm$ 0,03   | 0,05 $\pm$ 0,03    | 86,5 | c |
|                 | Dietilclorimaleat              | 2,5               | 0                  | 70   |   |
|                 | Dietilfumarat                  | 0,30 $\pm$ 0,02   | 0,070 $\pm$ 0,007  | 60   |   |
|                 | Dietilfumarat                  | 0,400 $\pm$ 0,02  | 0,0905 $\pm$ 0,007 | 131  |   |
|                 | Dietilmaleat                   | 5                 | 0,0                | 70   |   |
|                 | Dietilmaleat                   | 6,52 $\pm$ 0,50   | 0,005 $\pm$ 0,01   | 60   |   |
|                 | Dietilmaleat                   | 5,48 $\pm$ 0,56   | 0                  | 131  |   |
|                 | p-dietilaminostiren            | 1,015 $\pm$ 0,06  | 0,84 $\pm$ 0,05    | 60   |   |
|                 | Dietilfumarat                  | 0,21 $\pm$ 0,02   | 0,025 $\pm$ 0,015  | 60   |   |
|                 | Dimetilfumarat                 | 8,5 $\pm$ 0,2     | 0,03 $\pm$ 0,01    | 60   |   |
|                 | Dimetilmaleat                  | 0,18 $\pm$ 0,1    | 0,25 $\pm$ 0,10    | 60   |   |
|                 | Fumarat acid de etil           | 0,13 $\pm$ 0,01   | 0,035 $\pm$ 0,01   | 60   |   |
|                 | Maleat acid de etil            | 0,19 $\pm$ 0,03   | 0                  | 70   |   |
|                 | Fumaronitril                   | domeniu larg      | 0                  | 70   |   |
|                 | Hexaclorbutadienă              | 0,62 $\pm$ 0,05   | 1,09 $\pm$ 0,30    | 60   |   |
|                 | p-iodstiren                    | 1,38 $\pm$ 0,54   | 2,05 $\pm$ 0,45    | 50   |   |
|                 | Izopren                        | 0,3               | 0,2                | 70   |   |
|                 | Acid itaconic                  | 0,01              | 0                  | 60   |   |
|                 | Anhidridă maleică              | 0,042 $\pm$ 0,008 | 0                  | 80   |   |
|                 | Anhidridă maleică              | 0,19 $\pm$ 0,01   | 0                  | 60   |   |
|                 | Maleonitril                    | 0,15 $\pm$ 0,01   | 0,7 $\pm$ 0,05     | 60   |   |
|                 | Acid metacrilic                | 0,25 $\pm$ 0,02   | 0,25 $\pm$ 0,02    | 80   |   |
|                 | Metacrilonitril                | 0,30 $\pm$ 0,10   | 0,16 $\pm$ 0,06    | 60   |   |
|                 | Metacrilonitril                | 71 $\pm$ 10       | 0                  | 60   |   |
|                 | Clorură de metalil             | 22                | 0                  | 60   |   |
|                 | p-metoxistiren                 | 1,16 $\pm$ 0,09   | 0,82 $\pm$ 0,07    | 60   |   |
|                 | Acrilat de metil               | 0,75 $\pm$ 0,07   | 0,18 $\pm$ 0,02    | 60   |   |
|                 | Acrilat de metil               | 0,75 $\pm$ 0,1    | 0,20 $\pm$ 0,05    | 70   |   |
|                 | Acrilat de metil               | 0,825 $\pm$ 0,07  | 0,238 $\pm$ 0,02   | 131  |   |
|                 | $\alpha$ -cloracrilat de metil | 0,25              | 0,30               | 70   |   |
|                 | Metacrilat de metil            | 0,52 $\pm$ 0,026  | 0,46 $\pm$ 0,026   | 60   |   |
|                 | Metacrilat de metil            | 0,590 $\pm$ 0,026 | 0,536 $\pm$ 0,026  | 131  |   |
|                 | Metil vinil cetonă             | 0,29 $\pm$ 0,04   | 0,35 $\pm$ 0,02    | 60   |   |
|                 | Metil vinil sulfură            | 5,11              | 0,11               | 60   |   |
|                 | Metil vinil sulfonă            | 2,0               | 0                  | 60   |   |
|                 | p-nitrostiren                  | 0,19 $\pm$ 0,02   | 0,15 $\pm$ 0,20    | 60   |   |
|                 | Pentaclorstiren                | 1,31 $\pm$ 0,2    | 0,10 $\pm$ 0,02    | 70   |   |
|                 | Tetracloretilenă               | 185 $\pm$ 20      | 0                  | 60   |   |
|                 | Tricloretilenă                 | 16 $\pm$ 2        | 0,0                | 60   |   |
|                 | Acetat de vinil                | 55 $\pm$ 10       | 0,01 $\pm$ 0,01    | 60   |   |
|                 | Vinil carbazol                 | 5,5 $\pm$ 0,8     | 0,012 $\pm$ 0,002  | 70   |   |
|                 | Clorură de vinil               | 17 $\pm$ 3        | 0,02               | 60   |   |
|                 | Clorură de vinil               | 35                | 0,067              | 50   |   |
|                 | Clorură de vinil               | 35                | 0,077              | 50   |   |
|                 | Vinil etil eter                | 90 $\pm$ 20       | 0                  | 60   |   |
|                 | Clorură de viniliden           | 1,85 $\pm$ 0,05   | 0,085 $\pm$ 0,010  | 60   |   |
|                 | Clorură de viniliden           | 2,0 $\pm$ 0,1     | 0,14 $\pm$ 0,05    | 60   |   |
|                 | 2-vinilpiridină                | 0,55 $\pm$ 0,025  | 1,135 $\pm$ 0,08   | 60   |   |
|                 | 4-vinilpiridină                | 0,62 $\pm$ 0,02   | 0,52 $\pm$ 0,06    | 80   |   |
|                 | 2-viniltiofen                  | 0,35 $\pm$ 0,025  | 3,10 $\pm$ 0,45    | 60   |   |
| Acetat de vinil | Acid acrilic                   | 0,1               | 2                  | 70   |   |
|                 | Acetat de alil                 | 0,60 $\pm$ 0,15   | 0,45 $\pm$ 0,15    | 60   |   |
|                 | Clorură de alil                | 0,7               | 0,67               | 68   |   |



Tabela 109 (continuare)

| 1                    | 2                             | 3                 | 4                 | 5  | 6    |
|----------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|----|------|
| Acetat de vinil      | Acid crotonic                 | 0,33              | 0                 | 68 |      |
|                      | Cis-dicloretilenă             | 6,3 $\pm 0,2$     | 0,018 $\pm 0,003$ | 60 |      |
|                      | Cis-dicloretilenă             | 2,8               | 0                 | 68 |      |
|                      | Trans-dicloretilenă           | 0,67              | 0                 | 68 |      |
|                      | Trans-dicloretilenă           | 0,99 $\pm 0,02$   | 0,086 $\pm 0,01$  | 60 |      |
|                      | 1,1 diclor 2,2 difluoretilenă | 0,6 $\pm 15\%$    | 0 $\pm 15\%$      | 70 |      |
|                      | 2,5 diclorstiren              | <0,04             | —                 | 70 |      |
|                      | Dietilfumarat                 | 0,011 $\pm 0,001$ | 0,444 $\pm 0,003$ | 60 |      |
|                      | Dietilmaleat                  | 0,17 $\pm 0,01$   | 0,043 $\pm 0,005$ | 60 |      |
|                      | Acetat de izopropenil         | 1,0               | 1,0               | 75 |      |
|                      | Anhidridă maleică             | 0,055 $\pm 0,015$ | 0,003             | 75 |      |
|                      | Acid metacrilic               | 0,01              | 20                | 70 |      |
|                      | Metacrilonitril               | 0,01 $\pm 0,01$   | 12, $\pm 2$       | 70 |      |
|                      | Metilvinilsulfonă             | 0,29              | 0,35              | 60 |      |
|                      | Tetracloretenă                | 6,8 $\pm 0,5$     | 0                 | 60 |      |
|                      | Tetracloretenă                | 5                 | 0                 | 68 |      |
|                      | Tricloretenă                  | 0,66 $\pm 0,04$   | 0,01 $\pm 0,01$   | 60 |      |
|                      | Tricloretenă                  | 0,67              | 0                 | 68 |      |
|                      | Bromură de vinil              | 0,35 $\pm 0,09$   | 4,5 $\pm 1,2$     | 60 |      |
|                      | Vinil etil eter               | 3,0 $\pm 0,1$     | —                 | 60 | c    |
|                      | Clorură de viniliden          | 0,1               | 6                 | 68 |      |
|                      | Clorură de viniliden          | 0,0 $\pm 0,03$    | 3,6 $\pm 0,5$     | 60 | d    |
|                      | Clorură de alil               |                   | 0                 | 70 |      |
| Vinil carbazol       | 1,2 dicloropren 2             |                   | 0                 | 70 |      |
|                      | 2,5 diclorstiren              | 0,016 $\pm 0,002$ | 8 $\pm 0,5$       | 70 |      |
| Clorură de vinil     | Acetat de alil                | 1,2               | —                 | 40 |      |
|                      | Dietilfumarat                 | 0,12 $\pm 0,01$   | 0,47 $\pm 0,05$   | 60 |      |
|                      | Dietilmaleat                  | 0,77 $\pm 0,03$   | 0,009 $\pm 0,003$ | 60 |      |
|                      | Dietilmaleat                  | 0,9 $\pm 15\%$    | 0 $\pm 15\%$      | 70 |      |
| Clorură de vinil     | Maleat de dioctil             | 0,5               | 0                 | 68 |      |
|                      | Izobutenă                     | 2,05 $\pm 0,3$    | 0,08 $\pm 0,1$    | 60 |      |
|                      | Acetat de izopropenil         | 2,2               | 0,25              | 65 |      |
|                      | Anhidridă maleică             | 0,29 $\pm 0,07$   | 0,008             | 75 |      |
|                      | Acrilat de metil              | 0,08              | 9,0               | 70 |      |
|                      | Metacrilat de metil           | 0,1               | 10                | 68 |      |
|                      | Pentenă—1                     | 0,5               | —                 | 68 |      |
|                      | t-butiletină                  | 5 $\pm 15\%$      | 0,0               | 70 |      |
|                      | Acetat de vinil               | 2,1               | 0,3               | 68 |      |
|                      | Acetat de vinil               | 1,68 $\pm 0,08$   | 0,23 $\pm 0,02$   | 60 |      |
|                      | Vinilizobutil eter            | 2,0 $\pm 0,2$     | 0,02 $\pm 0,01$   | 50 |      |
|                      | Acetat de alil                | 6,6               | 0                 | 60 | b, c |
|                      | Clorură de alil               | 3,8               | 0,26              | 68 |      |
| Clorură de viniliden | Clorură de alil               | 4,5               | 0                 | 60 | c    |
|                      | Crotonat de n-butil           | 33                | 0                 | 70 |      |
|                      | Metacrilat de n-butil         | 0,35              | 0,22              | 70 |      |
|                      | Vinil sulfonat de n-butil     | 7,5 $\pm 0,6$     | 0,065 $\pm 0,007$ | 80 |      |
|                      | Cumarină                      | 17                | 0                 | 70 |      |
|                      | Aldehidă crotonică            | 35 $\pm 5$        | 0                 | 70 |      |
|                      | Acid crotonic                 | 5,0               | 0,065 $\pm 0,005$ | 60 |      |
|                      | Dialilftalat                  | 12,2 $\pm 2$      | 0,2               | 70 |      |
|                      | Dietilfumarat                 | 12,5              | 0,046 $\pm 0,015$ | 60 |      |
|                      | Dietilmaleat                  | 0,35              | —                 | 60 |      |
|                      | Metacrilat de etil            | 2,6               | 0,22              | 68 |      |



Tabela 109 (continuare)

| 1                    | 2                       | 3          | 4         | 5  | 6    |
|----------------------|-------------------------|------------|-----------|----|------|
| 2. Vinil<br>piridină | Alcool 4 hidroabietic   | 0,4 ±15%   | 0         | 70 |      |
|                      | Inden                   | 1,5        | 0,33 ±15% | 70 | b, c |
|                      | Izobuten                | 9          | 0         | 60 | b, c |
|                      | Anhidridă maleică       | 0,15 ±15%  | 0         | 60 |      |
|                      | Acid metacrilic         | 2,4        | 3,0 ±15%  | 70 | b, c |
|                      | Clorură de metalii      | 1,1        | 0         | 60 | b, c |
|                      | Metilizopropenil cetonă | 0,15 ±0,02 | 4,5 ±0,1  | 60 |      |
|                      | n-propil crotonat       | 20         | 0         | 70 |      |
|                      | Vinil benzoat           | 7,0 ±1     | 0,1 ±0,02 | 60 |      |
|                      | Clorură de vinil        | 3,2        | 0,3       | 60 |      |
|                      | Clorură de vinil        | larg       | 0,14      | 68 |      |
|                      | Vinil ciclohexen        | 1,8        | 0         | 70 |      |
|                      | Vinil etil eter         | 3,2        | 0         | 60 | b, c |
|                      | 2,5 diclorstiren        | 1,1        | 0,9       | 70 |      |
|                      | Fenilacetilenă          | 4,0 ±0,007 | 0,2 ±0,05 | 60 |      |
|                      | Acetat de vinil         | 30 ± 15%   | 0         | 70 |      |

Obs.: a — Sistem în emulsie; b Valori dintr-o singură determinare; c, —  $r_2$  — Valori presupuse; d — sistem Friedel-Crafts.

care spre deosebire de cele de mai sus, este perfect simetrică în raport cu  $r_1$  și  $r_2$ ; prin modificarea indicilor 1 și 2 (când  $n$  trece în  $1/n$  iar  $x$  în  $1/x$ ), ecuația păstrează aceeași formă.

Ecuația [2—548] permite un calcul analitic simplu al valorilor  $r_1$  și  $r_2$ . Aplicând metoda celor mai mici pătrate rezultă un sistem de două ecuații în  $r_1$  și  $r_2$ :

$$r_1 A_1 - r_2 Z = C_1 \quad [2-549]$$

$$-r_1 Z + r_2 A_2 = C_2 \quad [2-550]$$

unde

$$A_1 = \sum_{i=1}^Z \frac{x_i}{n_i}; \quad A_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{n_i}{x_i}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^Z \left( x_i - \frac{1}{n_i} \right); \quad C_2 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{1}{x_i} - n_i \right)$$

$x_i$  și  $n_i$  — valorile  $x$  și  $n$  corespunzătoare experienței  $i$ , iar  $Z$  — numărul experiențelor.

Rezolvând ecuațiile [2—549] și [2—550], rezultă pentru  $r_1$  și  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + Z C_2}{A_1 A_2 - Z^2} \quad [2-551]$$

$$r_2 = \frac{A_1 C_2 + Z C_1}{A_1 A_2 - Z^2} \quad [2-552]$$



Aplicînd metoda celor mai mici pătrate ecuației [2-548] se pot calcula de asemenea erorile medii pătratice ale determinării valorilor  $r_1$  și  $r_2$  expresiile lor, luînd formele:

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + Z C_2}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - Z^2}} \quad [2-553]$$

$$r_2 = \frac{A_1 C_2 + Z C_1}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - Z^2}} \quad [2-554]$$

unde  $\Delta^2$  — eroarea medie pătratică.

Deși expresiile obținute s-au dedus pornind de la presupunerea că datele experimentale sînt descrise de ecuația diferențială [2-538], ele sînt aplicabile și cazurilor caracterizate prin forme integrale. Astfel, atunci cînd conversia monomerilor în copolimeri nu este prea mare, mai exact atunci cînd raportul  $x_0/x$  nu diferă prea mult de unitate ( $x_0$  — raportul monomerilor în amestecul de reacție, în faza inițială, dat de  $M_{10}/M_{20}$ , iar  $x$  — cel final), procesul de copolimerizare se conformă ecuației aproximative Walling — Briggs, cînd  $k = m_1/m_2$ .  $M_2/M_1$ , valoarea  $k$  din ecuația [2-544] este:

$$k = \lg \frac{[M_1]}{[M_1]_0} / \lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad [2-555]$$

În toate ecuațiile precedente, avînd la bază metoda liniarizării, se înlocuiește valoarea  $x$  cu  $x_0$ .

De remarcat, că pe măsura micșorării conversiei cînd  $[M_1]/[M_1]_0$  și  $[M_2]/[M_2]_0$  se apropie de unitate, ecuația [2-555] ia formă diferențială.

$$k = \frac{\lg \frac{[M_1]}{[M_1]_0}}{\lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0}} = \frac{\lg \frac{[M_1]_0 - [m_1]}{[M_1]_0}}{\lg \frac{[M_2]_0 - [m_2]}{[M_2]_0}} = \frac{\lg \left( 1 - \frac{[m_1]}{[M_1]_0} \right)}{\lg \left( 1 - \frac{[m_2]}{[M_2]_0} \right)} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \cdot \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad [2-556]$$

cînd  $[m_1], [m_2] \rightarrow 0$

Metoda analitică de calcul este aplicabilă nu numai formei integrate aproximative a lui Walling — Briggs ci și celei precise, date de Mayo-Lewis [ec. [2-541] și [2-542]]. În acest caz, fiecare experiență dă  $[M_1]_0$ ,  $[M_1]$ ,  $[M_2]_0$  și  $[M_2]$ , valori care înlocuite în [2-541] dau o dependență liniară între  $r_1$  și  $r_2$ . Practic din [2-541], pentru o experiență  $i$ , calculînd pentru două valori  $p$  ( $pi_1$  și  $pi_2$ ), două valori  $i_1 r_2$  și  $i_2 r_1$ , din  $i_1 r_2$  și  $pi_1$  se obține  $i_1 r_1$ , iar din  $i_2 r_2$  și  $pi_2$ ,  $i_2 r_1$ . Rezultă astfel două puncte  $i_1 r_1$ ,  $i_1 r_2$  și  $i_2 r_1$ ,  $i_2 r_2$ , ce determină o dreaptă într-un sistem de coordonate  $r_1$  și  $r_2$ , a cărei ecuație este:

$$r_1 = \frac{i_1 r_1 - i_2 r_1}{i_1 r_2 - i_2 r_2} r_2 + \frac{i_2 r_1 i_1 r_2 - i_1 r_1 i_2 r_2}{i_1 r_2 - i_2 r_2} \quad [2-557]$$



Această ecuație se trece în formă simetrică, analog cazului precedent descris, ea prezentînd particularitatea prin care coeficientul în cazul lui  $r_1$  are valoarea inversă a celui lui  $r_2$ . Împărțind ec. [2-557] prin  $\sqrt{(i_1 r_2 - i_2 r_1)(i_1 r_1 - i_2 r_2)}$  rezultă forma simetrică:

$$r_1 \sqrt{\frac{i_1 r_2 - i_2 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1}} - r_2 \sqrt{\frac{i_1 r_1 - i_2 r_1}{i_1 r_2 - i_2 r_2}} = \frac{i_1 r_1 i_2 r_2 + i_2 r_1 i_1 r_2}{\sqrt{(i_1 r_2 - i_2 r_2)(i_1 r_1 - i_2 r_1)}} \quad [2-558]$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate acestei ecuații rezultă același sistem [2-551] [2-552], în care doar valorile  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C_1$  și  $C_2$  vor fi altele și anume:

$$A_1 = \sum_{i=1}^Z \frac{i_1 r_2 - i_2 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1}; \quad A_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{i_1 r_1 - i_2 r_2}{i_1 r_2 - i_2 r_2}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^Z \frac{-i_1 r_1 i_2 r_2 + i_2 r_1 i_1 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1}$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{i_1 r_1 i_2 r_2 - i_2 r_1 i_1 r_2}{i_1 r_2 - i_2 r_2}$$

Pentru numeroase perechi monomere, conținînd heteroatomi sau grupe funcționale se poate admite că eroarea relativă medie în determinarea constantei  $k$  din ecuația lui Walling—Briggs și Finneman—Ross este aproximativ constantă [ec. [2-544], [2-545], [2-546], [2-547]]. În acest caz poate aplica și metoda neliniară a aproximațiilor succesive.

Dependența lui  $k$  de  $r_1$ ,  $r_2$  și  $x_0$  atît pentru ecuația diferențială cît și pentru cea integrală aproximativă a lui Walling—Briggs se determină din relația:

$$k = \frac{r_1 x_0 + 1}{r_2 + x_0} \quad [2-559]$$

Pentru ca eroarea relativă, în determinarea lui  $k$  să fie constantă trebuie ca ecuația [2-559] să fie divizibilă prin  $k$ :

$$1 = \frac{r_1 x_0 + 1}{k(r_2 + x_0)} \quad [2-560]$$

Spre a putea aplica metoda celor mai mici pătrate trebuie ca această ultimă ecuație să poată fi scrisă sub formă aproximativ liniară, în raport cu parametrii ce se determină. Presupunînd că:

$$r_1 = r_{10} + \Delta_{10} \quad [2-561]$$

$$r_2 = r_{20} + \Delta_{20} \quad [2-562]$$



unde  $r_{10}$  și  $r_{20}$  — aproximații nule în raport cu  $r_1$  și  $r_2$ , calculate printr-o metodă carecure, iar  $\Delta_{10}$  și  $\Delta_{20}$  — corecții mici în raport cu  $r_1$  și  $r_2$ , ecuația [2-560] poate fi transcrisă în forma:

$$1 - \frac{r_{10}x_0 + 1}{k(r_{20} + x)} = \Delta_{10} \frac{x_0}{k(r_{20} + x_0)} - \Delta_{20} \frac{r_{10} + 1}{k(r_{20} + x_0)^2} \quad [2-563]$$

liniară în raport cu  $\Delta_{10}$  și  $\Delta_{20}$ . Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, rezultă două ecuații pentru calculul  $\Delta_{10}$  și  $\Delta_{20}$ :

$$\Delta_{10}A_1 - \Delta_{20}B_1 = C_1 \quad [2-564]$$

$$-\Delta_{10}B_1 + \Delta_{20}A_2 = C_2 \quad [2-565]$$

unde:

$$A_1 = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{x_{0i}}{ni(r_{20} + x_{0i})} \right]^2; \quad A_2 = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni(r_{20} + x_{0i})^2} \right]^2;$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^Z \frac{x_{0i}(r_{10}x_{0i} + 1)}{ni^2(r_{20} + x_{0i})^3}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^Z \frac{x_{0i}}{ni(r_{20} + x_{0i})} \left[ 1 - \frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni(r_{20} + x_{0i})} \right]$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni(r_{20} + x_{0i})^2} \left[ \frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni(r_{20} + x_{0i})} - 1 \right]$$

din care rezultă, pentru  $\Delta_{10}$  și  $\Delta_{20}$ :

$$\Delta_{10} = \frac{A_2C_1 + B_1C_2}{A_1A_2 - B_1^2} \quad [2-566]$$

$$\Delta_{20} = \frac{A_1C_2 + B_1C_1}{A_1A_2 + B_1^2} \quad [2-567]$$

Atunci cînd se impune determinarea modificării compoziției copolimerului în funcție de randamentul sistemului, pentru care constantele  $r_1$  și  $r_2$  sînt cunoscute, se poate aplica metoda lui I. Skeist [660]. Se va analiza cazul cînd copolimerul se îmbogățește în monomer  $M_1$  față de amestecul inițial (substrat). Notînd cu  $f_1$  fracția molară din substrat, cu  $F_1$  cea din copolimer, iar cu  $M$  numărul total de moli din sistem, după ce au reacționat  $d[M]$  moli de monomer, copolimerul conține  $F_1 d[M]$  din componenta  $[M_1]$ . În același timp numărul de moli din substrat se micșorează, iar în amestec rămîn  $([M] - d[M])(f_1 - df_1)$  moli din aceeași componentă.

Întrucît numărul de moli  $M_1$  care se transformă prin reacție trebuie să fie același cu cel ce intră copolimer, se poate scrie:

$$f_1[M] - ([M] - d[M])(f_1 - df_1) = F_1 d[M] \quad [2-568]$$



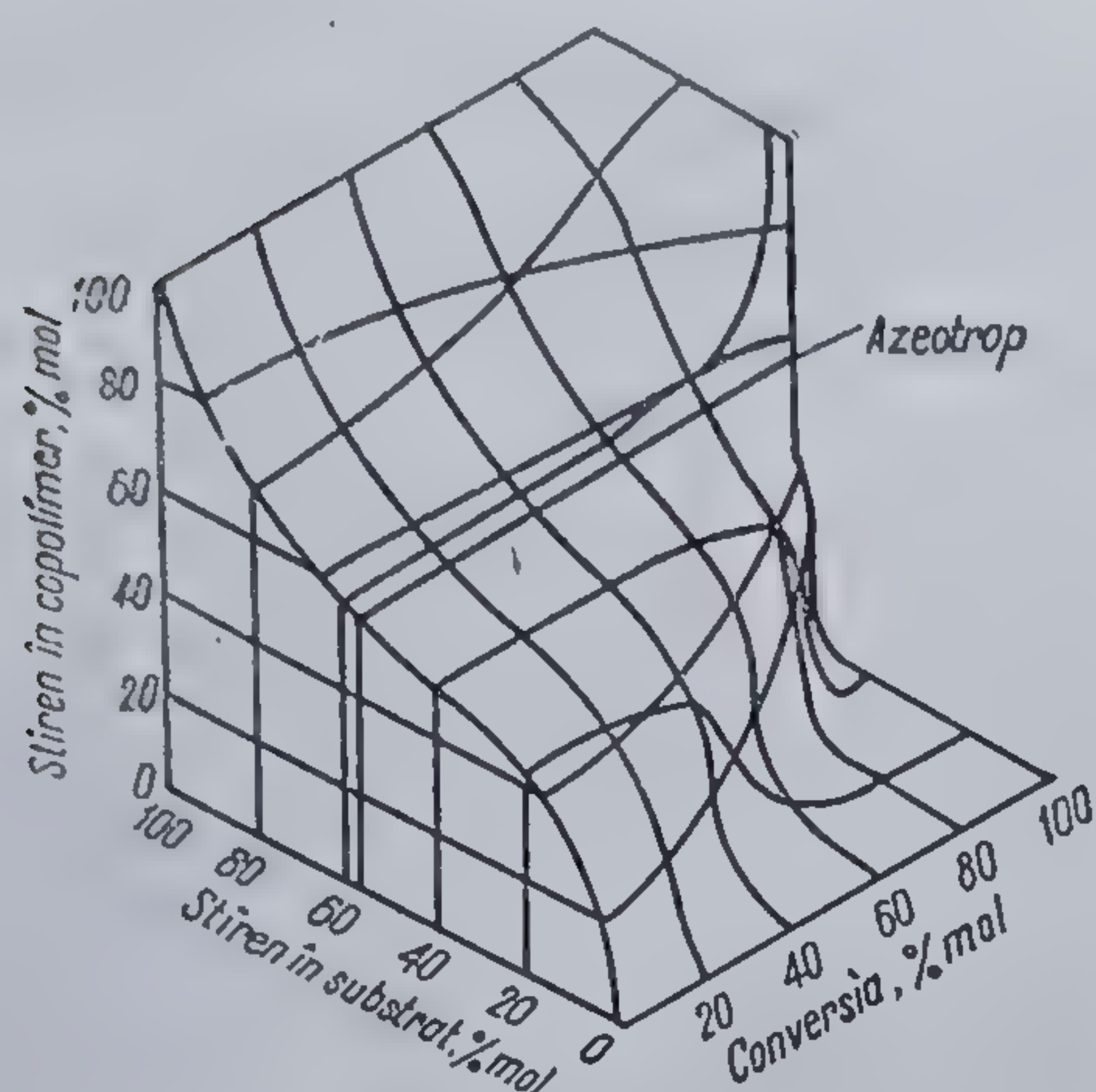


Fig. 118 Dependența compoziției inițiale a copolimerului funcție de conversie [661]

neglijând  $d[M]df_1$  se poate scrie:

$$d[M] / [M] = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad [2-569]$$

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{(f_1)_0}^{(f_1)} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad [2-570]$$

în care:  $[M]_0 = [M_1]_0 + [M_2]_0$  iar  $(f_1)_0 = [M_1]_0 / [M]_0$

$[M_1]_0$ ,  $[M_2]_0$  și  $[M]_0$  — concentrațiile inițiale exprimate în moli.

Relația [2-570] arată legătura dintre compoziția sistemului și gradul de conversie, permițând determinarea fracției monomerului nereacționat. Cunoscând  $r_1$  și  $r_2$ ,  $F_1$  și  $f_1$  aceste mărimi se pot determina cu ajutorul

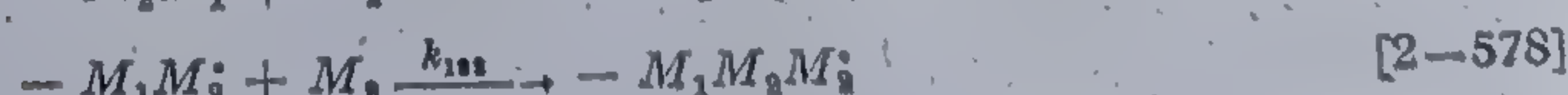
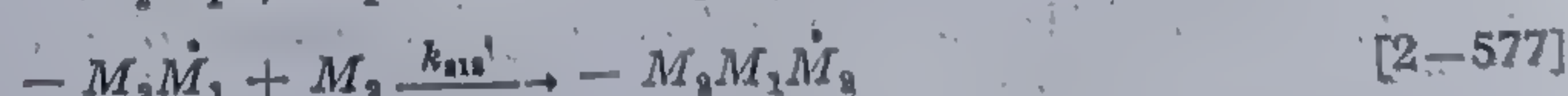
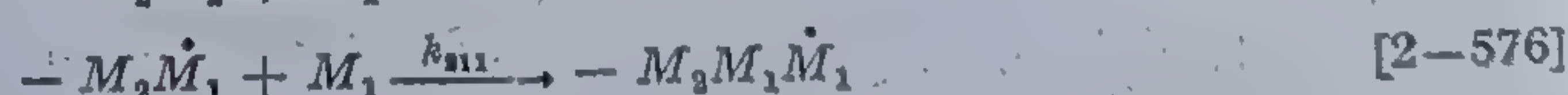
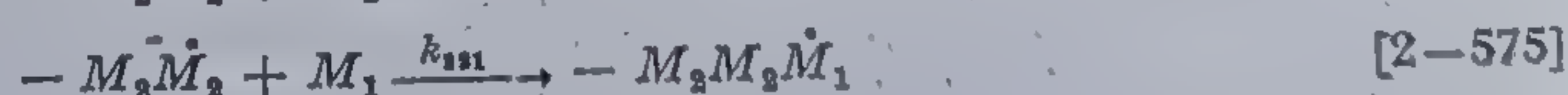
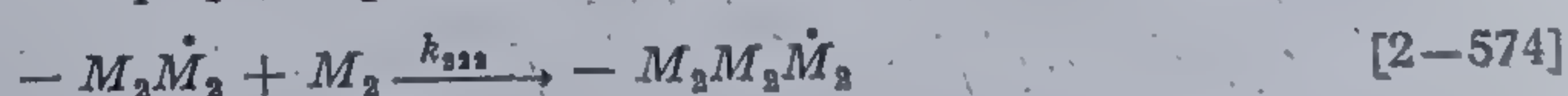
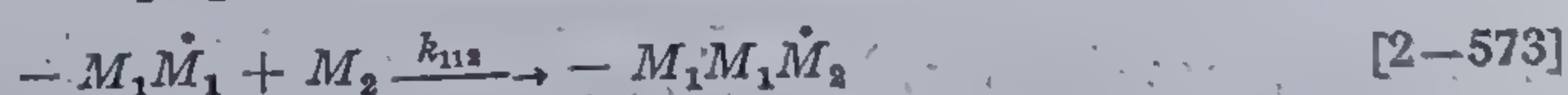
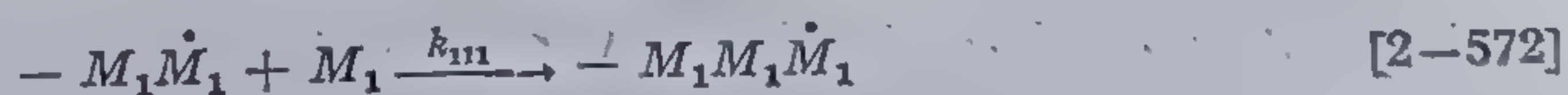
ecuației [2-536], care se poate transcrie sub forma:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad [2-571]$$

Compoziția copolimerului în funcție de conversie rezultă grafic dintr-o serie de diagrame de tipul celei reprezentate în figura 118.

Deducerea ecuației lui F. R. Mayo — F. Lewis a avut la bază mai multe presupuneri simplificatoare dintre care una admitea că viteza relativă de reacție a fiecăruia dintre radicali, cu cei doi monomeri, depinde numai de unitatea finală.

Un progres în tratarea cinetică a procesului de copolimerizare s-a obținut prin luarea în considerare, a condiției formulate de numeroși autori, a influenței manifestate de unitatea penultimă și mai îndepărtată asupra adărierii monomerului la o catenă în creștere. În anul 1946 E. Merz și colab. [661] au propus o ecuație, pentru stabilirea căreia au luat în considerare pentru prima dată această influență, pornind de la opt ecuații distincte. Deci stadiul propagării poate fi concretizat:





Folosind aceste reacții elementare, expresiile corespunzătoare ale constantelor de viteză și presupunerile definind starea staționară, E. Merz și colab. deduc ecuația:

$$n = \frac{1 + [r'_1 x (r_1 x + 1)] / (r'_1 x + 1)}{1 + (r'_2 / x) (r_2 + x) / (r'_2 + x)} \quad [2-580]$$

unde  $r_1 = k_{111}/k_{112}$ ;  $r_2 = k_{222}/k_{221}$ ;  $r'_1 = k_{211}/k_{212}$ ;  $r'_2 = k_{122}/k_{121}$ .

O lucrare ulterioară a lui R. G. Fordyce și G. E. Ham [662] a indicat că în sistemul stiren: fumaronitril, reactivitatea acestuia din urmă, este redusă deși concentrația sa în amestecul inițial de monomeri este importantă, sugerînd că fumaronitrilul fixat, respinge adaosul de monomer. Ulterior W. G. Barb [663] corelează aceste date cu observațiile lui E. Merz subliniind că unitatea penultimă trebuie să aibă un efect marcant asupra adiției monomerilor la lanțul crescător. Pentru cazul în care fumaronitrilul a fost incapabil să adăuneze la el însuși, ecuația [2-580], devine:

$$n - 1 = \frac{r'_1 x (r_1 x + 1)}{r'_1 x + 1} \quad [2-581]$$

utilizată de W. G. Barb, pentru a interpreta datele lui R. G. Fordyce și G. E. Ham, găsind o bună concordanță (Fig. 119).

Pornind de la ecuațiile cinetice de întrerupere a copolimerizării radicalice H. W. Melville și colab. [664] și C. Walling [665] ajung la concluzia că între constantele vitezelor de reacție, există următoarea relație:

$$k_3^{12} = 2\Phi(k_3^{11} \cdot k_3^{22})^{0.5} \quad [2-582]$$

$\Phi$  — parametru definit ca raportul dintre constanta vitezei de întrerupere a doi radicali diferiți și media geometrică a celorlalte două constante.

Valoarea factorului  $\Phi$  se determină aplicînd ecuația vitezei de copolimerizare [664, 665]:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)v_1^{0.5}}{(r_1^2\delta_{M_1}^2[M_1]^2 + 2\Phi r_1 r_2 \delta_{M_1} \delta_{M_2} [M_1][M_2] + r_2^2\delta_{M_2}^2[M_2]^2)^{0.5}} \quad [2-583]$$

în care  $r_1$  și  $r_2$  — rapoartele reactivității monomerilor, date de rapoartele constantelor vitezelor de propagare  $k_{11}/k_{12}/k_{21}$ ,  $\delta_{M_1}$  și  $\delta_{M_2}$  — rapoartele constantelor vitezelor de întrerupere  $(k_3^{11})^{0.5}/k^{11}$  și  $(k_3^{22})^{0.5}/k^{22}$ ,  $v_1$  — viteza totală de inițiere. Pentru cîteva sisteme în care cele două componente au fost similare din punct de vedere chimic, s-a găsit valoarea  $\Phi = 1$ ; pentru

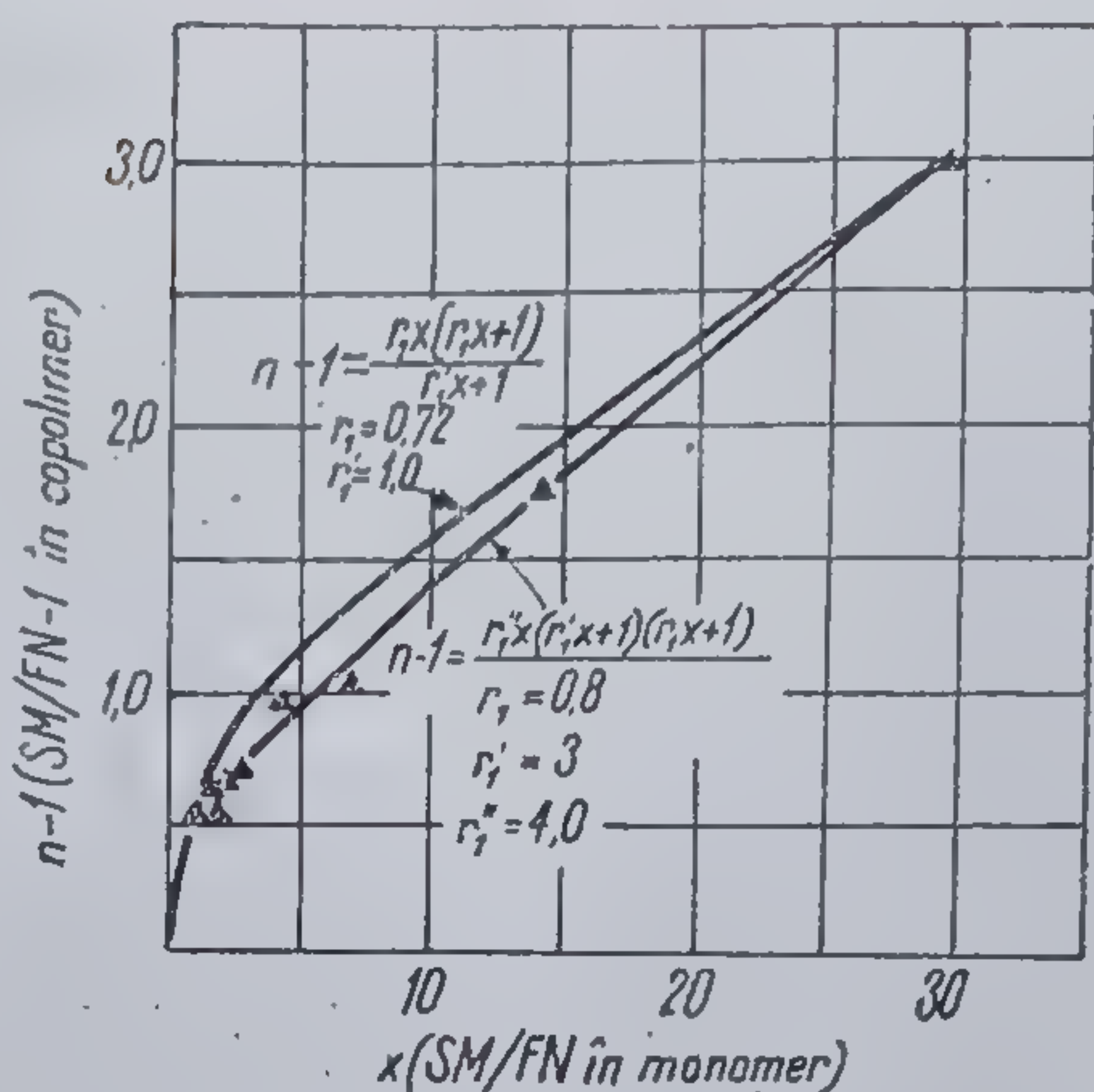


Fig. 119 Copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul (FN) [153]



cele mai multe ea depășește sensibil unitatea [666]. Determinarea valorilor este legată de dificultatea cunoașterii precise a modului de terminare (prin combinare sau disproporționare) pentru tot intervalul de compoziții ale amestecului. Pentru unele sisteme, se observă o sensibilă variație a valorilor factorului  $\Phi$  de compoziția amestecului (tabela 110). W. G. B a r b, a sugerat pentru prima dată că această dependență trebuie explicată prin influența unității structurale penultime, asupra reactivității radicalului în stadiul de terminare.

Tabela 110

Valorile parametrului  $\Phi$  ale reacțiilor de terminare mutuală în câteva copolimerizări radicalice [668]

| Comonomeri                                  | Condiții de polimerizare |           | Inițiator   | $\Phi$           |
|---|--------------------------|-----------|---|------------------|
|   | Temp.<br>°C              | Metoda    |   |                  |
| Stiren-metacrilat de metil                  | 60                       | în masă   | AIBN  | 13               |
| Stiren-metacrilat de metil                  | 30                       | în masă   | Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (desc. fotochimic) | 14               |
| Stiren-metacrilat de metil                  | 60                       | în masă   | C <sup>14</sup> -AIBN                             | 10-31            |
| Stiren-metacrilat de metil                  | 24                       | în masă   | ACCN** (desc. fotoch.)                            | 9-23             |
| Stiren-acrilat de butil                     | 25                       | în masă   | Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (desc. fotochimic) | 14-151           |
| Stiren-acrilat de butil                     | 60                       | în masă   | C <sup>14</sup> -AIBN                             | 26-113           |
| Stiren-acrilat de metil                     | 60                       | în solv.* | AIBN  | 50               |
| Stiren-metacrilat de butil                  | 30                       | în masă   | AIBN (desc. fotochimic)                           | 13-21            |
| Stiren- <i>p</i> -metoxistiren              | 60                       | în masă   | AIBN  | 1                |
| Stiren- <i>m</i> -hidroxistiren             | 60                       | în masă   | AIBN  | 1                |
| Stiren-dietil fumarat                       | 60                       | în masă   | AIBN  | 7,75             |
| Stiren- $\alpha$ vinilnaftalen              | 60                       | în masă   | AIBN  | 3                |
| Stiren-acetat de vinil                      | 35                       | în masă   | ACCN***<br>(desc. fotochimic)                     | 19-186           |
| Stiren-nitril acrilic                       | 20                       | în masă   | —   | —                |
| Metacrilat de metil-acetat de vinil         | 60                       | în masă   | AIBN  | 400              |
| Metacrilat de metil-acetat de vinil         | 24                       | în masă   | ACCN<br>(desc. fotochimic)                        | 80-400<br>50-380 |
| Metacrilat de metil- <i>p</i> -metoxistiren | 60                       | în masă   | AIBN  | 12-27            |
| Metacrilat de metil-nitril acrilic          | 60                       | în masă   | —   | 6-24             |
| Metacrilat de metil-clorură de viniliden    | 60                       | în masă   | Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                    | 6                |

\* Dietilacetat

\*\* ACCN — 1,1' azo-bis-ciclohexanocarbonitril

\*\*\* Diferențe cunoscute între valori diferite

Se poate considera că un sistem ce copolimerizează, ca cel cercetat de W. G. B a r b, (stiren-acrilat de butil), al cărui stadiu de propagare poate fi interpretat în sensul existenței efectului penultim, prezintă un asemenea efect și în timpul terminării, fapt explicabil prin vecinătatea a numeroase



grupe carbonilice atât în stadiul de terminare cât și de propagare. Pentru asemenea sisteme W. G. Barb și E. J. Arlman [663, 667] au realizat o evaluare semicantitativă a variației lui  $\Phi$  pe baza efectului penultim. Formula finală, elaborată de ei, prezintă un acord discret cu rezultatele experimentale și confirmă existența unei reacții de terminare mutuală (între radicali diferiți), mult favorizată față de celelalte două posibilități. Calcule asemănătoare au fost efectuate de M. Suzuki și colab. [668] asupra sistemului metacrilat de metil — acetat de vinil, acrilonitril-metacrilat de metil [669], stiren — metacrilat de metil [670] valorile lui  $\Phi$  rezultând concordante, în limitele erorilor experimentale.

Numeroși autori [668, 764—678], au formulat ipoteze fizice justificând luarea în considerare a parametrului  $\Phi$  în calculele cinetice ale copolimerizării, modificarea sa fiind pusă pe seama efectului penultim.

Mult mai recent, ipoteza existenței unei reacții preferențiale între radicali diverși, este respinsă de datele experimentale ulterior acumulate [678—683], care arată că această constantă a vitezei de terminare nu depinde de natura chimică a grupei reactive de la capătul catenei, ci de caracteristicile conformaționale ale macromoleculei. În opoziție cu ecuațiile lui H. W. Melville și C. Walling [664, 665], care au considerat reacția de întrerupere ca un proces pur chimic, în ultimii ani s-a recurs la o interpretare bazată pe control exclusiv fizic al acestui stadiu al polimerizării și copolimerizării a numeroși monomeri.

S. W. Benson și A. M. North [682] au schematizat stadiul de întrerupere al unei polimerizări radicalice, ca o succesiune de trei procese: **primul**: — *un efect de difuzie translațional al centrelor de greutate ale celor două specii active*, **al doilea** — *difuzia segmentală a centrelor active ale catenei finale, aflate la o distanță de cel puțin 3—4 Å (necesară pentru ca reacția să se poată produce) și în sfârșit o reacție chimică de întrerupere*. Numai în cazuri foarte rare acesta este stadiul cel mai lent. Procesul care decurge fără îndoială cel mai încet este difuzia segmentală a extremităților reactive — dependentă de lungimea lanțului cinetic și legată în genere de lungimea segmentului care trebuie să fie de aproximativ 100 unități.

J. Hughes și A. M. North [683] au observat recent, pe cale experimentală, existența la temperaturi joase a unei tranziții a radicalilor rigizi, în etapa terminării, tranziție ce nu se produce la centrele flexibile, care controlează eficiența difuziei asupra reacției chimice de terminare.

În concluzie este posibilă clasificarea proceselor de întrerupere în polimerizarea radicalică în două clase: 1) *controlate chimic*, 2) *controlate prin difuzie*. În prima categorie se găsesc monomerii caracterizați prin valori ale constantei vitezei de reacție, mult mai mici decât cele normale (acrilat de butil); din cea de a doua, marea majoritate a monomerilor (stiren, metacrilat de metil) pentru care stadiul cel mai lent este difuzia segmentală a extremității reactive. În momentul de față este încă mult discutată problema lungimii catenei polimere în faza de tranziție.

S. Russo și S. Munari [666] sînt de părere că nu e necesară introducerea factorului  $\Phi$  în tratarea cinetică a reacției de întrerupere a copolimerizării radicalice, ci bazați pe sugestia lui W. G. Barb privind rolul



unității penultime își propun elaborarea unei scheme cinetice generale pentru viteza de copolimerizare, în măsură să interpreteze corect datele experimentale acumulate în acest domeniu în momentul de față.

### Cinetica copolimerizării bazată pe efectul penultim [666]

Dacă se consideră copolimerizarea a doi monomeri  $M_1$  și  $M_2$ , influențată de efectul penultim, stadiul de propagare se caracterizează prin 8 ecuații posibile [2—572]—[2—579].

Făcînd uz de notațiile obișnuite, se pot defini următoarele relații:

$$\frac{k_{111}}{k_{112}} = r_1; \quad \frac{k_{211}}{k_{221}} = r_2; \quad \frac{k_{122}}{k_{121}} = r'_1; \quad \frac{k_{222}}{k_{221}} = r'_2$$

$$\frac{M_1}{M_2} = x; \quad M_1 + M_2 = [M]$$

Aplicînd condițiile stării staționare pentru fiecare specie radicalică, rezultă:

$$k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] = k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1]$$

$$k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1] = k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2] = k_{112}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] + k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1]$$

$$k_{121}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] + k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2] = k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] + k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2] \times$$

$$\times k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1] = k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2]$$

Viteza de consum a celor doi monomeri,  $M_1$  și  $M_2$  se poate exprima respectiv:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{111}[M_1M_1^{\cdot}][M_1] + k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1] + k_{121}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] +$$

$$+ k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1] = (k_{111}[M_1] + k_{112}[M_2])[M_1M_1^{\cdot}] + (k_{121}[M_1] + k_{122}[M_2])[M_1M_2^{\cdot}]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] + k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2] + k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2] +$$

$$+ k_{222}[M_2M_2^{\cdot}][M_2] = (k_{112}[M_2] + \frac{k_{212}k_{112}}{k_{211}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]}) [M_1M_1^{\cdot}] +$$

$$+ \left( k_{122}[M_2] + \frac{k_{222}k_{122}}{k_{221}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]} \right) [M_1M_2^{\cdot}]$$

Viteza globală de copolimerizare va fi dată (păstrînd notațiile utilizate la polimerizarea radicalică), de suma celor două expresii obținute:

$$v_2 = -\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \left( (k_{111}[M_1] + 2k_{112}[M_2] + \frac{k_{212}k_{112}}{k_{211}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]}) [M_1M_1^{\cdot}] + \right.$$

$$\left. + \left( k_{121}[M_1] + 2k_{122}[M_2] + \frac{k_{222}k_{122}}{k_{221}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]} \right) [M_1M_2^{\cdot}] \right)$$



în urma simplificărilor matematice posibile, rezultă:

$$v_2 = k_{111}[M_1][M_1M_1'] \left[ 1 + \frac{2}{r_1x} + \frac{1}{r_1r_1'x^2} + 1 + \left( 1 + \frac{2r_2'}{x} + \frac{r_2r_2'}{x^2} \right) \frac{1 + \frac{1}{r_1'x}}{\left( 1 + \frac{r_2'}{x} \right) r_1x} \right].$$

Marea majoritate a datelor din literatura de specialitate, privind efectul penultim [666, 687—689], arată că valorile  $r_2$  și  $r_2'$  pot fi egale atunci când unitatea structurală terminală este responsabilă, datorită polarității sale, de efectul penultim. Din punct de vedere cinetic, o asemenea egalitate provine din următoarele două relații:

$$k_{222} = k_{122}; k_{221} = k_{121}$$

când expresia vitezei globale de copolimerizare devine:

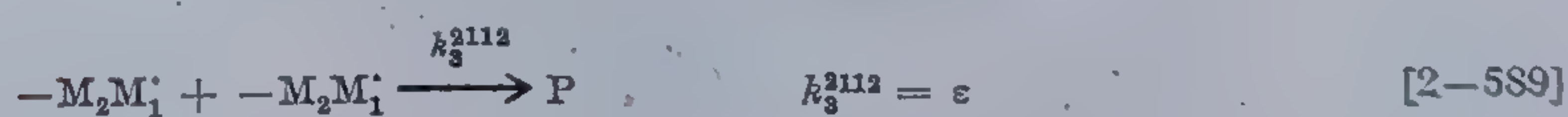
$$v_2 = k_{111}[M_1][M_1M_1'] \left[ 1 + \frac{2}{r_1x} + \frac{1}{r_1r_1'x^2} + \left( 1 + \frac{r_2}{x} \right) \left( 1 + \frac{1}{r_1'x} \right) \frac{1}{r_1x} \right]$$

de unde:

$$v_2 = \frac{k_{111}[M][M_1M_1']}{x+1} \left[ x + \frac{3}{r_1} + \frac{2}{r_1r_1'x} + \frac{r_2}{r_1x} + \frac{r_2}{r_1r_1'x} \right] \quad [2-584]$$

Pentru determinarea valorii  $[M_1M_1']$ , singura necunoscută a ecuației, se aplică starea staționară, constând în egalarea vitezei de formare și dispariție globală a radicalilor.

Exprimînd influența efectului penultim în stadiul de terminare S. R u s s o și S. M u n a r i, pleacă de la următoarea schemă cinetică:





Admițând constantele vitezelor de terminare între radicali diverși egale cu media geometrică a celorlalte două, — efectuate între radicali de același tip, se poate scrie:

$$\beta = 2(\alpha\epsilon)^{0,5}; \gamma = 2(\alpha\theta)^{0,5}; \delta = 2(\alpha\mu)^{0,5};$$

$$\eta = 2(\epsilon\mu)^{0,5}; \lambda = 2(\theta\mu)^{0,5}; \xi = 2(\epsilon\theta)^{0,5}$$

Aplicând și condițiile regimului staționar, se obține:

$$\begin{aligned} v_1 = & \alpha[M_1M_1]^2 + 2(\alpha\epsilon)^{0,5}[M_1M_1][M_2M_1] + 2(\alpha\theta)^{0,5}[M_1M_1][M_1M_2] + 2(\alpha\mu)^{0,5} \times \\ & \times [M_1M_1][M_2M_2] + \epsilon[M_2M_1]^2 + 2(\epsilon\theta)^{0,5}[M_2M_1][M_1M_2] + 2(\epsilon\mu)^{0,5} \times \\ & \times [M_2M_1][M_2M_2] + \theta[M_1M_2]^2 + 2(\theta\mu)^{0,5}[M_1M_2][M_2M_2] + \mu[M_2M_2]^2 \end{aligned}$$

de unde:

$$v_2 = (\alpha^{0,5}[M_1M_1] + \epsilon^{0,5}[M_2M_1] + \theta^{0,5}[M_1M_2] + \mu^{0,5}[M_2M_2])^2$$

Dacă se exprimă concentrațiile celorlalte specii radicalice în funcție de  $[M_1M_1]$ , rezultă:

$$v_1^{0,5} = [M_1M_1](\alpha^{0,5} + \epsilon^{0,5} \frac{k_{112}}{k_{211}x} + \theta^{0,5} \frac{(r_1'x + 1)k_{112}}{r_1'x(x + r_2)k_{121}} + \mu^{0,5} \frac{(r_1'x + 1)r_2k_{112}}{r_1'x^2(x + r_2)k_{221}})$$

de unde:

$$k_{111}[M_1M_1] = \frac{v_1^{0,5}}{\frac{\alpha^{0,5}}{k_{111}} + \frac{\epsilon^{0,5}}{r_1xk_{211}} + \frac{\theta^{0,5}}{k_{121}} \cdot \frac{r_2(r_1'x + 1)}{r_1r_1'x(r_2 + x)} + \frac{\mu^{0,5}}{k_{221}} \cdot \frac{r_2^2(r_1'x + 1)}{r_1r_1'x^2(r_2 + x)}}$$

Efectuând următoarele substituții:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^{0,5}}{k_{111}} &= \frac{(k_3^{111})^{0,5}}{k_3^{111}} = \delta_{M_1}; \quad \frac{\mu^{0,5}}{k_{221}} = \frac{(k_3^{222})^{0,5}}{k_3^{222}} = \delta_{M_2}; \\ \frac{\epsilon^{0,5}}{k_{211}} &= \frac{(k_3^{211})^{0,5}}{k_3^{211}} = \delta_{M_2M_1}; \quad \frac{\theta^{0,5}}{k_{121}} = \frac{(k_3^{121})^{0,5}}{k_3^{121}} = \delta_{M_1M_2} \end{aligned}$$

se obține:

$$k_{111}[M_1M_1] = \frac{v_1^{0,5}}{\delta_{M_1} + \frac{\delta_{M_2M_1}}{r_1x} + \frac{\delta_{M_1M_2}(r_1'x + 1)}{r_1r_1'x(r_2 + x)} + \frac{\delta_{M_2}r_2^2(r_1'x + 1)}{r_1r_1'x^2(r_2 + x)}}$$

care înlocuită în ecuația [2-584], după simplificările matematice posibile dă:

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x + 1} \left[ \frac{(r_1r_1'x^2 + 2r_1'x^2 + 2x + r_1'r_2x + r_2)}{r_1r_1'x^2\delta_{M_1} + r_1'x\delta_{M_2M_1} + \frac{r_2x(r_1'x + 1)\delta_{M_1M_2}}{r_2 + x}} + \frac{r_2^2(r_1'x + 1)\delta_{M_2}}{r_2 + x} \right] \quad [2-595]$$



Tabela 111

Copolimerizarea stirenului și metacrilatului de metil, în masă, la 30°C, inițială cu peroxid de benzol, desecompus fotochimic

$$r_1 = 0,485; r_2 = 0,422; \delta M_1 = 62,5; \delta M_2 = 22,5; \Phi = 14^*; \delta M_2 M_1 = 252, \delta M_1 M_2 = 37,13 \text{ [668]}$$

| % molare MMA | $x$      | $M$<br>mol/l | $V \times 10^5$<br>mol/l.s. | $V_p \times 10^5$ mol/l.s |          |
|--------------|----------|--------------|-----------------------------|---------------------------|----------|
|              |          |              |                             | Exp.                      | Calculat |
| 0            | $\infty$ | 8,618        | 4,75                        | 3,02                      | 3,02     |
| 11,2         | 7,929    | 8,695        | 3,98                        | 2,24                      | 2,24     |
| 37,8         | 1,646    | 8,877        | 3,58                        | 2,42                      | 2,15     |
| 66,2         | 0,511    | 9,071        | 3,31                        | 2,60                      | 2,59     |
| 86,9         | 0,151    | 9,213        | 5,13                        | 4,67                      | 4,65     |
| 96,9         | 0,032    | 9,282        | 4,97                        | 7,11                      | 7,07     |
| 100          | 0        | 9,303        | 11,09                       |                           |          |

\* S-au utilizat datele din lucrarea [675]

Această ecuație a fost pentru prima dată stabilită de S. Russo și S. Munari și aplicată unui sistem de copolimerizare în care efectul penultim se manifestă atât în faza de propagare, cât și de terminare (tabela 111, fig. 120). Intrucât  $[M]$ ,  $x$  și  $v_2$  sînt determinate,  $r$  sînt calculabile din compoziția copolimerului,  $\delta_{M_1}$  și  $\delta_{M_2}$ , deciși din viteza de polimerizare a monomerilor individuali, singurii termeni necunoscuți sînt viteza de inițiere  $v_1$  și  $\delta_{M_1 M_1}$  și  $\delta_{M_1 M_2}$ . Din ecuația [2-595], bazat pe efectul penultim general, se pot deduce ușor următoarele ecuații:

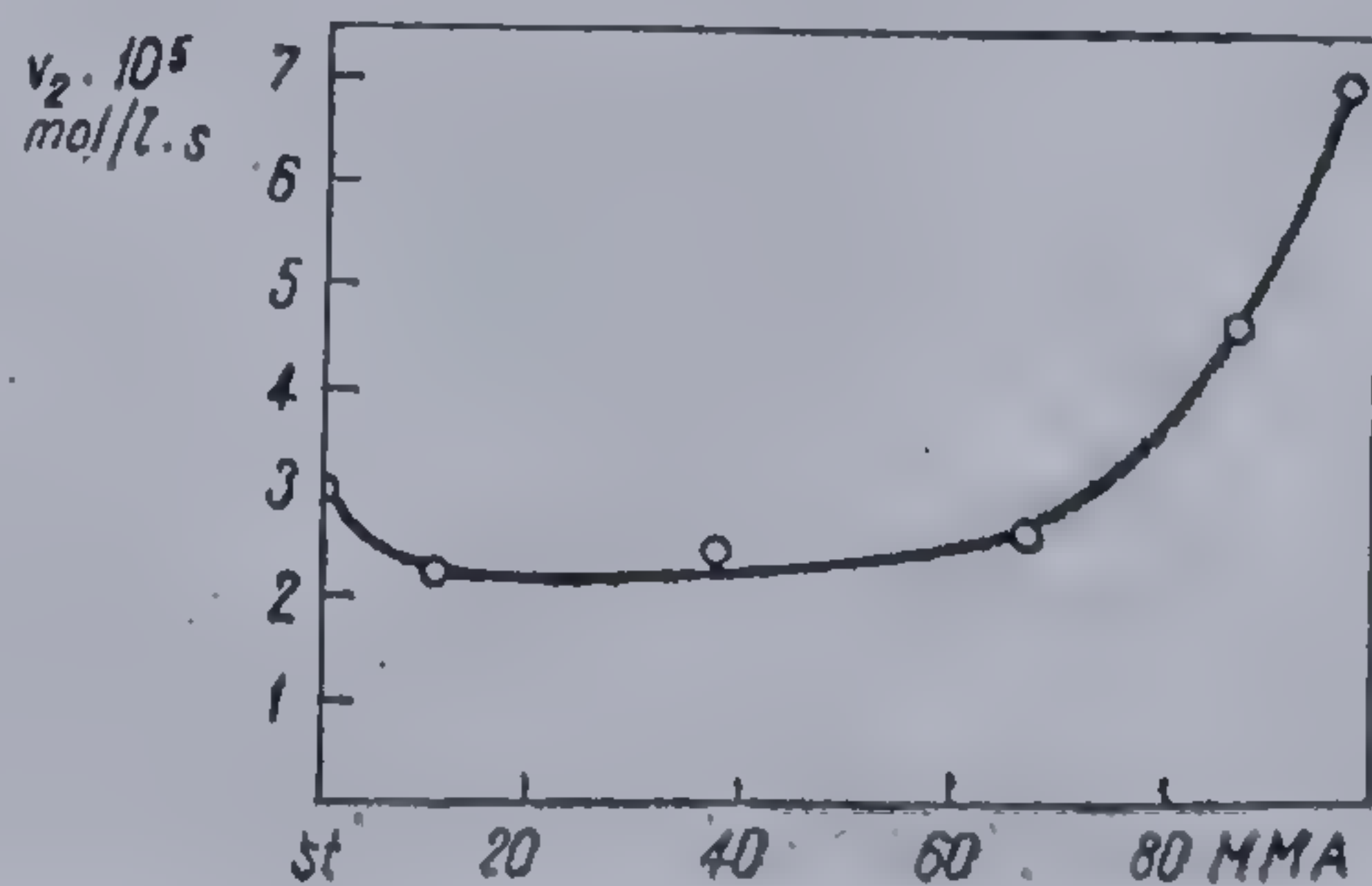
Efect penultim simplificat ( $r_2 = 0$ ):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1} \left[ \frac{r_1 r_1' x^2 + 3r_1 x + 2}{r_1 r_1' x \delta_{M_1} + r_1' \delta_{M_2 M_1}} \right] \quad [2-596]$$

Efect terminal general ( $r_1 = r_1'$ ;  $\delta_{M_1} = \delta_{M_2 M_1}$ ;  $\delta_{M_2} = \delta_{M_1 M_2}$ ):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1} \left[ \frac{r_1 x^2 + 2x + r_2}{r_1 x \delta_{M_1} + r_2 \delta_{M_2}} \right] \quad [2-597]$$

Fig. 120 Confruntarea valorilor experimentale cu curba calculată în copolimerizarea stiren-metacrilat de metil [675, 668]





Efect terminal simplificat ( $r_1 = r'_1$ ;  $r_2 = 0$ ;  $\delta_{M_1} = \delta_{M_1M_1}$ ;  $\delta_{M_2} = \delta_{M_1M_2}$ ):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1} \left[ \frac{r_1x+2}{r_1\delta_{M_1}} \right] \quad [2-598]$$

Efect terminal în stadiul de propagare + efect penultim în stadiul de terminare ( $r_1 = r'_1$ ):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1} \left[ \frac{r_1^2x^3 + 3r_1x^2 + 2x + r_1r_2x + r_2}{r_1^2x^2\delta_{M_1} + r_1x\delta_{M_1M_1} + \frac{r_2x(r_1x+1)\delta_{M_1M_2}}{r_2+x} + \frac{r_2^2(r_1x+1)\delta_{M_2}}{r_2+x}} \right] \quad [2-599]$$

Acest tratament cinetic, nu contravine opiniei susținând rolul difuziei în etapa de întrerupere. De fapt, problema constă în corelarea mobilității extremității catenei ce poartă grupa reactivă, cu flexibilitatea internă a catenei. Aceasta va depinde de compoziția chimică și caracteristicile conformaționale ale unității structurale.

Flexibilitatea are un caracter cinetic, reprezentînd o măsură a capacității unui lanț macromolecular de a-și modifica forma (conformația) într-un interval de timp dat, sub influența unei forțe exterioare. Ea va depinde de valoarea barierei energiei libere între două minime succesive. Se consideră că energiile rotațiilor libere aparținînd legăturilor vecine de la extremitatea catenei nu sînt aceleași cu cele mai interne. Diferența va fi determinată de gradul diferit al interdependenței rotației legăturilor, sau de apariția efectelor cooperative — cu atît mai importante, cu cît ele se deplasează de la extremitate spre centru. Dacă rotațiile ultimelor patru sau cinci legături nu sînt în esență corelate și depind de valoarea barierei energetice, rotația legăturilor din partea internă a catenei va fi determinată nu numai de aceste valori ale energiei, dar și de probabilitatea unei rotații simultane a unei legături într-o succesiune conformațională apropiată.

O evaluare cantitativă a unui asemenea efect, a arătat că utilizînd valori obișnuite pentru bariera energiei de rotație, flexibilitatea legăturii vecine cu extremitatea macromoleculei este cu cîteva sute de rotații superioară flexibilității restului catenei [692]. Aceasta sugerează că după cinetica unei reacții, în care grupa reactivă se află la capătul catenei, viteza de difuzie a extremității va depinde în principal de caracteristicile conformaționale ale lanțului și nu de compoziția medie a macromoleculei în creștere.

Dacă se consideră că lungimea segmentului în faza de tranziție este dată de ultimii patru atomi de carbon, ecuația propusă pentru efectul penultim prezintă rațiunea interpretării fizice și nu chimice a fazei de întrerupere a procesului de copolimerizare radicalică. Dacă efectul penultim, este prezent în timpul terminării (dar nu și al propagării) ceea ce se datorește în cea mai mare parte vecinătății grupelor polare, mobilitatea segmentului constituit din ultimii patru atomi de carbon este respectată și de restul catenei [692].

În tratarea cinetică a copolimerizării S. Russo și S. Munari [666] au ținut cont cumulativ de toți factorii fizici și chimici (flexibilitate, factori polari sau sterici), care ar putea influența reactivitatea macroradicalilor în faza de terminare.



În schema prezentată s-a utilizat, pentru întreruperea mutuală (între radicali diferiți) media geometrică ceea ce este de fapt valabil pentru reacții chimice și nu controlate prin difuzie [679], pentru care se acceptă utilizarea unei medii aritmetice. Ulterior s-a sugerat [693, 694] folosirea pentru reacții decurgând între radicali, controlate prin difuzie, a unei medii geometrice de forma:

$$k_3^{12} = (k_3^{11}) x_1 \cdot (k_3^{22}) x_2 \text{ în care } x_1 + x_2 = 1$$

unde  $x_1$  și  $x_2$  reprezintă fracțiuni molare ale catenei terminate în  $[M_1]$  și  $[M_2]$ . În realitate, diferența dintre media geometrică și cea aritmetică este probabil mică pentru tot intervalul de compoziții al amestecului inițial.

În sfârșit admitând, în baza datelor aceluiași cercetători [666, 691] că toate sistemele verificate prezintă efect penultim numai în stadiul de terminare, rapoartele  $\delta_{M_2M_1}/\delta_{M_1}$  și  $\delta_{M_1M_2}/\delta_{M_2}$ , pot fi în genere definite prin:

$$\frac{\delta_{M_2M_1}}{\delta_{M_1}} = \frac{(k_3^{2112})^{0,5} \cdot k_{111}}{(k_3^{1111})^{0,5} \cdot k_{211}} \text{ și } \frac{\delta_{M_1M_2}}{\delta_{M_2}} = \frac{(k_3^{1221})^{0,5} \cdot k_{222}}{(k_3^{2222})^{0,5} \cdot k_{122}}$$

În acest caz, dacă se ia în considerare numai radicalul patratic al raportului dintre constantele vitezei de terminare rezultă  $k_{111} = k_{211}$  și  $k_{122} = k_{222}$ , s-a găsit [666, 693] că raportul  $\frac{\delta_{M_2M_1}}{\delta_{M_1}}$  este mult mai mare ca unitatea; deci constanta de terminare a reacției dintre catene în creștere avînd ca extremitate  $[M_2M_1]$  este mult mai mare decît pentru radicali de tip  $[M_1M_1]$  atîngînd 1,8 și 1,7. K. F. O'Driscoll și colab. [692] au arătat, în cazul copolimerizării stirenului cu metacrilatul de metil că atunci cînd o catenă este terminată în două unități stirenice, constanta de întrerupere  $k_3^{1111}$  este mult mai mică decît  $k_3^{2112}$ , fapt explicabil prin interacțiunea nucleelor fenilice cu unitățile stirenice adiacente ce tinde să reducă mișcarea segmentală din cauza rotației împiedicate în jurul axei catenei principale.

**Efectul unităților mai îndepărtate.** La copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul, conținutul în cel de al doilea monomer nu poate depăși 40% moli, indiferent de concentrația utilizată. Prin această comportare fumaronitrilul diferă de alți monomeri incapabili de a homopolimeriza, cum ar fi anhidridele maleică și itaconică. În cazul copolimerizării, marea majoritate a monomerilor atîng rapid 50% moli în copolimer. Cînd nu se manifestă vreun efect al unităților mai îndepărtate decît cea penultimă, valori importante ale lui  $k_{212}$  conduc la un copolimer alternat:  $M_2M_1M_2M_1M_2M_1$ .

Modelele moleculare ale copolimerilor stiren-fumaronitril arată că un copolimer 1—1, va impune condiții greu de depășit, datorită tensiunilor sterice și polare. Totuși structura  $M_2M_1M_1M_2M_1M_2M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_1$  în care unitatea  $M_2M_1M_1$  alternează cu unitățile  $M_2M_1$ , prezintă o dispunere favorabilă a substituienților; ea corespunde unei cantități de 40% fumaronitril, concordantă cu valoarea limită experimentală. Rezultă că în ade-



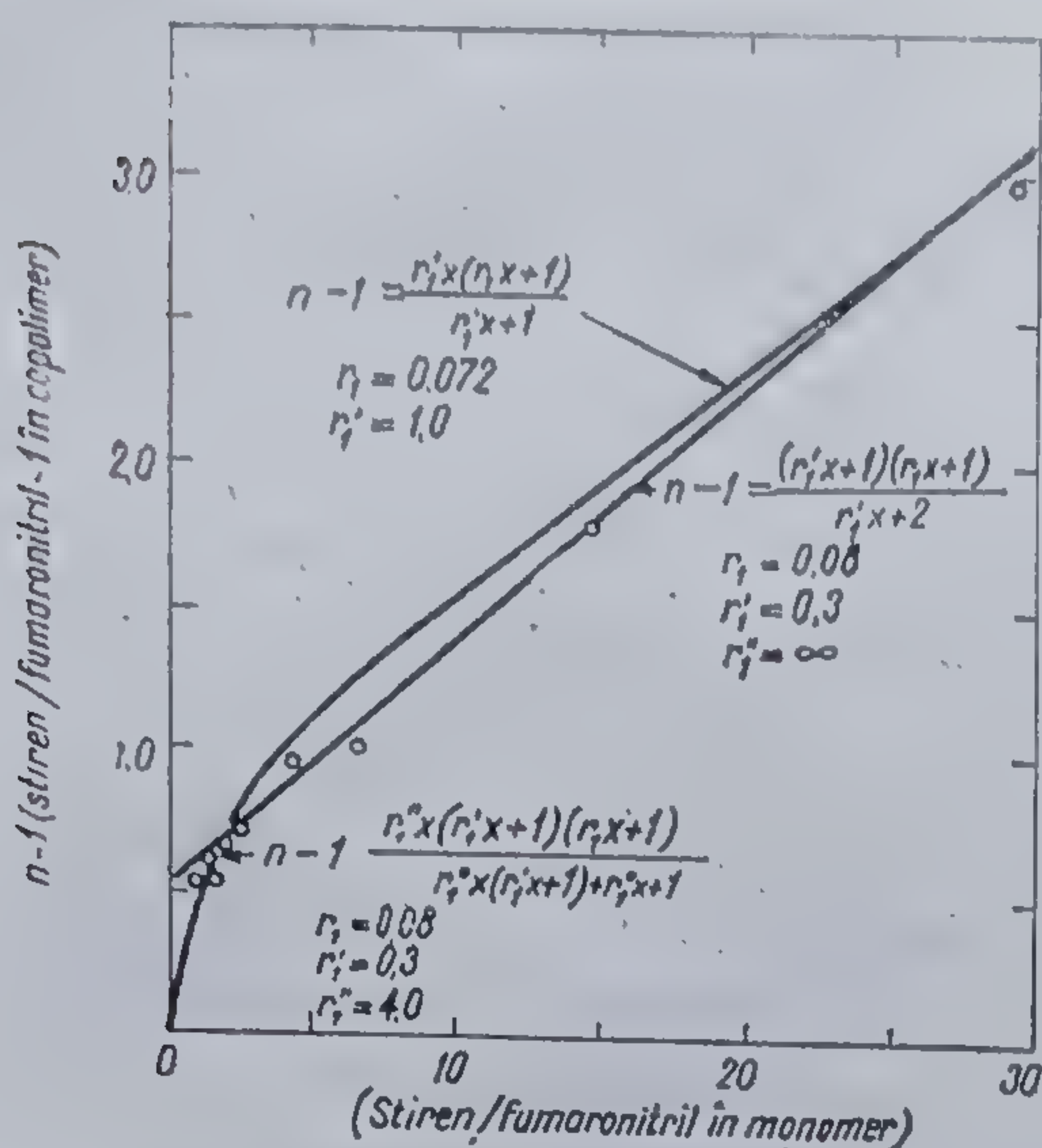


Fig. 121 Copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul [639]

penultime, anti-penultime, etc. asupra reactivității radicalilor în creștere față de monomeri. Progresia amintită se realizează prin înlocuirea termenului  $r_1^m$  cu  $r_1^{(m+1)'}$  ( $r_1^{m'} + 1$ ) / ( $r_1^{(m+1)'}x + 1$ ) și  $r_2^m$  cu  $r_2^{(m+1)'}$  ( $r_2^{m'} + x$ ) / ( $r_1^{(m+1)'} + x$ ) în care  $m = 0, 1, 2, 3$ , etc.

Aparent sînt posibile și simplificări, dacă pentru unitățile terminale și penultime efectele produse de unitățile mai îndepărtate sînt nule sau neglijabile. Spre exemplu:  $r_2 = r_2' = r_2'' = 0$ . Pot apare alte simplificări, dacă alte raporturi vor fi egale cu zero. S-a arătat [696], că ecuația care demonstrează cel mai bine rezultatele obținute la copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul (Fig. 121) este:

$$n - 1 = \left[ \frac{r_1'x(r_1x + 1)}{r_1'x + 1} \right] [r_1x + 1] / \left[ \frac{r_1'x(r_1x + 1)}{r_1'x + 1} \right] + 1 \quad [2-600]$$

În acest caz  $r_1' = \frac{k_{111}}{k_{112}}$  cînd față de radicalul în creștere —  $M_1M_1'$  nu există o influență a unităților mai îndepărtate.

Totuși  $r_1' = k_{211211}/k_{211212}$  sau mai exact  $k_{11211}/k_{11212}$  și  $r_1'' = \frac{k_{21211}}{k_{21212}}$ , astfel că în cazul adărilor ce conduc la unitățile terminale —  $M_2M_1$ , există o influență substanțială a unităților mai îndepărtate. Pentru sistemul stiren — fumaronitril:

$$r_1 = k_{111}/k_{112} = 0,08; \quad r_1' = \frac{k_{11211}}{k_{11212}} = 0,3; \quad r_1'' = \frac{k_{21211}}{k_{21212}} = 4,0.$$

vă există o influență reală a unităților mai îndepărtate la copolimerizarea monomerilor, ce impun restricții polare și sterice. Astfel, dacă

$$\frac{k_{11211}}{k_{11212}} \neq \frac{k_{21211}}{k_{21212}}$$

devin explicabile rezultatele observate la copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul.

Înțelegerea influenței unităților mai îndepărtate poate rezulta și pornind de la ecuațiile simplificate [2-537] și [2-580], stabilite de F. R. Mayo și F. Lewis și T. Alfrey referitoare respectiv la *efectul unității terminale și penultime*. Examinarea lor atentă arată că ele reprezintă primii doi termeni ai unei serii infinite ce exprimă contribuțiile unităților terminale,



**Distribuția secvențelor.** Pentru a discuta distribuția secvențelor în cazul copolimerizării binare, se definesc două probabilități  $P_{11}$  (ecuația [2-601]) și  $P_{12}$  (ecuația [2-602]) prima reprezentând probabilitatea adărierii monomerului  $M_1$  la radicalul  $M_1^{\cdot}$  iar cea de a doua a monomerului  $M_2$  la aceeași particulă activă:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]} \quad [2-601]$$

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_2][M_1]}{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]} \quad [2-602]$$

S-a arătat că distribuția secvențelor  $M_1$  în copolimerizarea binară este dată de [697]:

$$N_n = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \quad [2-603]$$

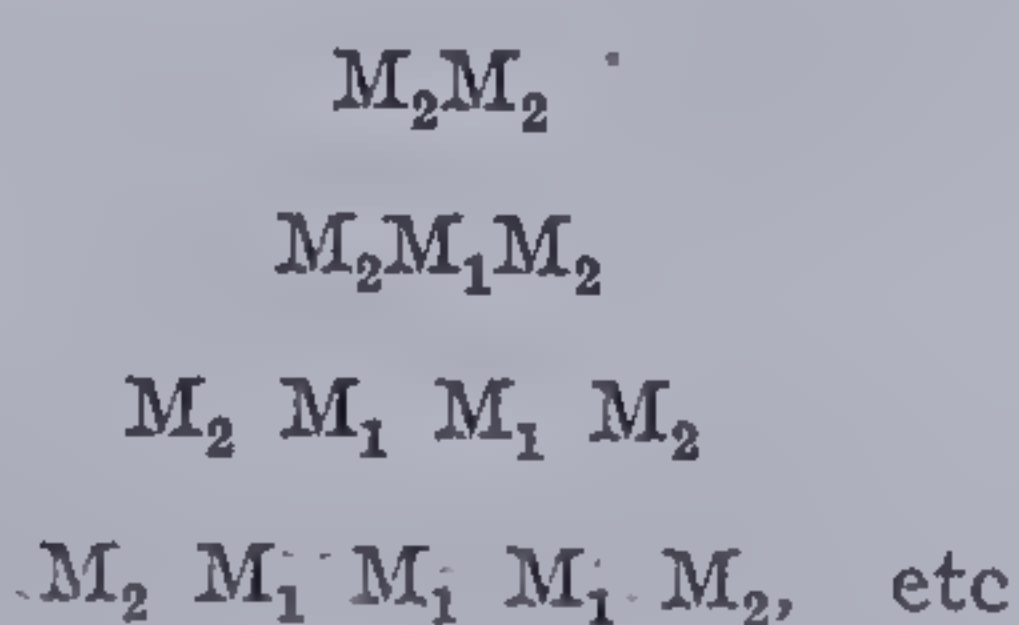
unde:  $n$  — numărul unităților  $M_1$  într-o secvență dată, iar probabilitatea manifestării sale  $N_n$ . Astfel  $N_n$  reprezintă fracțiunea totală a secvențelor  $M_1$ , avînd lungimea  $n$ .

Este important de subliniat că distribuția secvenței  $M_1$  nu depinde de  $P_{21}$  — probabilitatea adărierii aceleiași unități la radicalul  $M_2$ . Se pune problema explicării modului de legare a secvenței  $M_1$  de  $M_2$ .

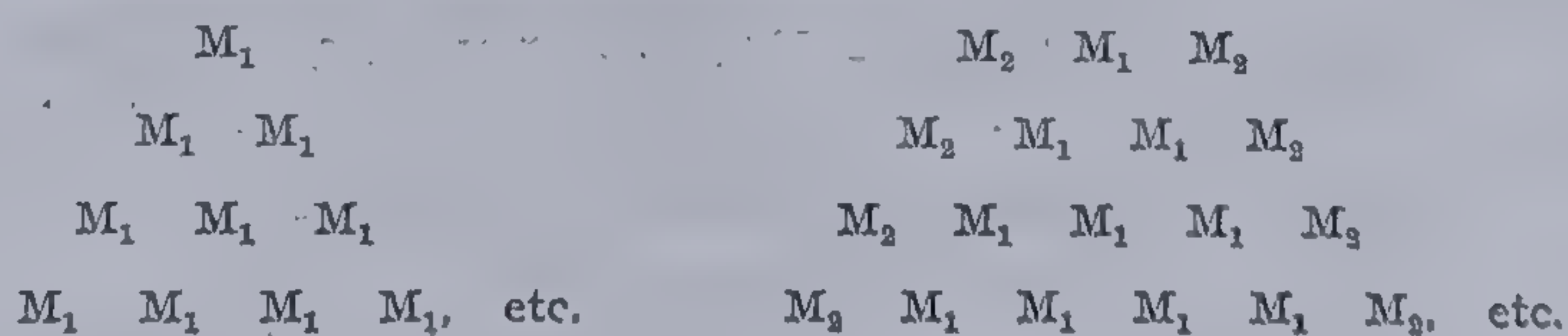
Exprimînd probabilitatea unei unități  $M_1$  de a adăria la  $M_2$ , formînd o secvență de lungime determinată ( $n$ ) obținem:

$$N_n = P_{21} \cdot P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \quad [2-604]$$

Rezultă astfel o progresie a secvențelor ce include obligatoriu  $M_2M_2$ , de forma:



Probabilitatea prezenței secvenței  $M_2M_2$  este  $1 - P_{21}$ , iar probabilitatea unei secvențe conținînd o unitate  $M_1$  este  $1 - P_{22} = P_{21}$ . Dacă se elimină  $M_2M_2$  din progresia de mai sus, rezultă:



Dacă secvența  $M_2M_2$  este omisă prin împărțirea produsului  $P_{21}P_{11}^{n-1}$  prin  $P_{21}$  rezultă ecuația [2-603]. Deci  $P_{21}$  nu influențează secvențarea lui  $M_1$ . Totuși pentru ca ecuația [2-603] să aibă sens, este necesar ca o secvență  $M_2$  să adăioneze la  $M_1$ , deci  $P_{21} > 0$ . G. E. Ham [693] compară acest efect cu ruperea unui întreg în bucăți. Primul act dă 2 bucăți, 99 de ruperi



furnizează o sută de unități. La limită, se stabilește o relație între numărul de ruperi și bucăți obținute. În această situație se obține o nouă bucată printr-o nouă rupere, deci diferența dintre inițiere și întrerupere dispare.

În final, se produce o selecție întâmplătoare a unei perechi  $[M_1M_1]$  ( $P_{11}^n$ ), determinând capacitățile pentru creșterea omogenă  $P_{11}^n$  sau întrerupere  $P_{11}^{n-1} \cdot P_{12}$ .

O problemă importantă este stabilirea unei reguli generale pentru compoziția copolimerului constând în determinarea secvențelor  $M_1$  sau  $M_2$  de orice lungime.

G. Goldfinger și T. Kane [694] au derivat ecuația [2-605] rezultând prin împărțirea ecuației [2-535] prin  $\frac{M_1}{M_2}$ :

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{k_{22}}{k_{21}} + \frac{[M_1]}{[M_2]}} \quad [2-605]$$

fără a recurge la condițiile stării staționare. Ei arată că distribuția secvențelor  $M_1$  este:

$$N_n = P_{11}^{n-1}(1 - P_{11}) \quad [2-606]$$

Lungimea secvenței medii numerice sau „greutatea relativă” a unităților  $M_1$  este dată de suma probabilităților secvențelor  $M_1$ , cîntărind exact numărul unităților  $M_1$  din fiecare secvență:

$$w_1 = P_{12} + 2P_{11} \cdot P_{12} + 3P_{11}^2 \cdot P_{12} + \dots \quad [2-607]$$

$$w_1 = \frac{P_{12}}{P_{11}} \sum_{n=1}^{\infty} n P_{11}^n \quad [2-608]$$

Această ecuație se poate transcrie sub forma:

$$S_n = \frac{1-x}{x} \sum_{n=1}^{\infty} n x^n \quad [2-609]$$

unde  $x < 1$ . Ecuațiile [2-607] și [2-609] pot fi ușor asimilate cu serii de tipul:

$$S_n = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots + x^{n-1} + \dots \quad [2-610]$$

iar suma:

$$S_n = \frac{1}{x} \sum_{n=1}^{\infty} x^n \quad [2-611]$$

$$S_n = \frac{1-x^n}{1-x} \text{ cînd } n \rightarrow \infty \quad [2-612]$$



Întrucît  $x < 1$

$$S_n = \frac{1}{1-x} \quad [2-613]$$

Evident, din ecuația [2-608] rezultă:

$$w_1 = \frac{1}{P_{11}} \quad [2-614]$$

$$\text{Respectiv: } w_2 = \frac{P_{21}}{P_{22}} \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot P_{22}^n \quad [2-615]$$

$$w_2 = \frac{1}{P_{21}} \quad [2-616]$$

Compoziția totală a copolimerului  $M_1/M_2$  este echivalentă la  $w_1/w_2$ :

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{1}{P_{11}} / \frac{1}{P_{21}} \quad [2-617]$$

$$\text{Din ecuația [2-602]: } P_{12} = \frac{1}{r_1 x + 1} \quad [2-618]$$

$$\text{și similar } P_{21} = \frac{x}{x + r_2} \quad [2-619]$$

Înlocuind, rezultă:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{(r_1 x + 1)x}{x + r_2}$$

Împărțind prin  $x$  se obține tocmai:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{(r_1 x + 1)x}{1 + (r_2/x)}, \text{ ecuația generală de compoziție [643-645]}$$

J. Harwood [695] propune pentru caracterizarea distribuției secvențelor calculul „numărului de blocuri”, definit ca valoarea medie a secvențelor monomere ce apar în copolimer la 100 de meri. El se află în legătură simplă cu parametrii copolimerizării. Evaluarea numărului de blocuri ( $N$ ), pentru un copolimer constituit din monomerii  $M_1$  și  $M_2$  se face simplu, pornind de la compoziția procentuală a legăturilor  $M_1-M_1$ :

$$\%M_1 - M_1 = \%M_1 - N/2 \quad [2-620]$$

Fracțiunea unității  $M_1$  din mijlocul triadelor  $M_1M_1M_2$  sau  $M_2M_1M_1$  se determină din expresia:

$$f_{M_1M_1M_2} = \frac{N(\%M_1 - N/2)}{(\%M_1)^2} \quad [2-621]$$



De asemenea fracțiunea unităților  $M_1$  din mijlocul triadelor  $M_1M_1M_1$  sau  $M_2M_1M_2$  va fi dată de:

$$f_{M_1M_1M_1} = \frac{(\%M_1 - N/2)^2}{(\%M_1)^2} ; f_{M_2M_1M_2} = \frac{N^2}{4(\%N)^2} \quad [2-622]$$

Întrucît în fiecare triadă se găsește unitatea  $M_1$ :

$$f_{M_1M_1M_1} + f_{M_1M_1M_2} + f_{M_2M_1M_2} = 1$$

Pornind de aici se poate exprima valoarea secvențelor și distribuția lor în funcție de numărul de blocuri și compoziția copolimerului. Dacă se cunosc unii parametri cinetici ai copolimerizării, numărul de blocuri poate fi exprimat în funcție de aceștia. Frațiile molare ale monomerilor  $m_1$  și  $m_2$  și reactivitățile corespunzătoare  $r_1$  și  $r_2$  sînt legate de numărul de blocuri, prin expresia:

$$N = \frac{200}{2 + r_1 m_1 / m_2 + r_2 m_2 / m_1} \quad [2-623]$$

În afară de încercările teoretice ale lui J. Harwood s-au mai făcut și alte încercări pentru caracterizarea repartiției secvențelor [644, 663, 697—704].

W. Ring [705] propune pentru determinarea neuniformității distribuției secvențelor o metodă analogă cu cea aplicată la masa moleculară, de tipul:  $u = (M_w/M_n) - 1$ . Pentru un sistem binar, media numerică a lungimii secvențelor monomerului  $M_1$  este:

$$n_{n_{M_1}} = \frac{1^{nw}_{M_1}}{1^{nw}_{M_1}} = \frac{1}{1 - w_{M_1M_1}} \quad [2-624]$$

iar media în greutate:

$$n_{w_{M_1}} = \frac{1^{nw}_{M_1}}{1^{nw}_{M_1}} = \frac{1 + w_{M_1M_1}}{1 - w_{M_1M_1}} \quad [2-625]$$

unde  $w_{M_1M_1}$  — probabilitatea etapei de creștere în care un capăt activ al lanțului terminat cu o unitate  $M_1$  adăunează la o unitate de același tip. Ea rezultă din parametrii de copolimerizare:

$$w_{M_1M_1} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad [2-626]$$

definind neuniformitatea lungimii secvenței componente  $M_1$  prin:

$$u_{s_{M_1}} = \frac{n_{w_{M_1}}}{n_{n_{M_1}}} - 1. \quad [2-627]$$

din ecuațiile [2-624] și [2-625] rezultă că:

$$u_{s_{M_1}} = w_{M_1M_1}$$

care se calculează simplu din raporturile reactivităților.



De asemenea fracțiunea unităților  $M_1$  din mijlocul triadelor  $M_1M_1M_1$  sau  $M_2M_1M_2$  va fi dată de:

$$f_{M_1M_1M_1} = \frac{(\%M_1 - N/2)^2}{(\%M_1)^2}; \quad f_{M_2M_1M_2} = \frac{N^2}{4(\%N)^2} \quad [2-622]$$

Întrucît în fiecare triadă se găsește unitatea  $M_1$ :

$$f_{M_1M_1M_1} + f_{M_1M_1M_2} + f_{M_2M_1M_2} = 1$$

Pornind de aici se poate exprima valoarea secvențelor și distribuția lor în funcție de numărul de blocuri și compoziția copolimerului. Dacă se cunosc unii parametri cinetici ai copolimerizării, numărul de blocuri poate fi exprimat în funcție de aceștia. Frațiile molare ale monomerilor  $m_1$  și  $m_2$  și reactivitățile corespunzătoare  $r_1$  și  $r_2$  sînt legate de numărul de blocuri, prin expresia:

$$N = \frac{200}{2 + r_1 m_1 / m_2 + r_2 m_2 / m_1} \quad [2-623]$$

În afară de încercările teoretice ale lui J. Harwood s-au mai făcut și alte încercări pentru caracterizarea repartiției secvențelor [644, 663, 697-704].

W. Ring [705] propune pentru determinarea neuniformității distribuției secvențelor o metodă analogă cu cea aplicată la masa moleculară, de tipul:  $u = (M_w/M_n) - 1$ . Pentru un sistem binar, media numerică a lungimii secvențelor monomerului  $M_1$  este:

$$n_{n_{M_1}} = \frac{1^{nw_{M_1}}}{1^{nw_{M_1}}} = \frac{1}{1 - w_{M_1M_1}} \quad [2-624]$$

iar media în greutate:

$$n_{w_{M_1}} = \frac{1^{nw_{M_1}}}{1^{nw_{M_1}}} = \frac{1 + w_{M_1M_1}}{1 - w_{M_1M_1}} \quad [2-625]$$

unde  $w_{M_1M_1}$  — probabilitatea etapei de creștere în care un capăt activ al lanțului terminat cu o unitate  $M_1$  adăunează la o unitate de același tip. Ea rezultă din parametrii de copolimerizare:

$$w_{M_1M_1} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad [2-626]$$

definind neuniformitatea lungimii secvenței componente  $M_1$  prin:

$$u_{s_{M_1}} = \frac{n_{w_{M_1}}}{n_{n_{M_1}}} - 1. \quad [2-627]$$

din ecuațiile [2-624] și [2-625] rezultă că:

$$u_{s_{M_1}} = w_{M_1M_1}$$

care se calculează simplu din raporturile reactivităților.



Informații importante privind secvențarea rezultă din considerații statistice [707].

Într-un copolimer ideal distribuția lungimii secvențelor este *gaussiană*, iar lungimea medie a secvențelor monomerului  $M_1$  reprezintă valoarea reciprocă a fracțiunii molare a monomerului  $M_2$ . Când copolimerizarea este neideală calculele statistice se efectuează în funcție de cerințele valorilor  $r_1$  și  $r_2$ . Când  $r_1$  și  $r_2$  sînt mici tendința de copolimerizare o depășește mult pe cea de homopolimerizare, iar unitățile  $M_1$  și  $M_2$ , alternează de-a lungul lanțului. Relația între tendința de a forma secvențe lungi „blocuri” și produsul  $r_1 r_2$  pentru copolimeri binari de tip  $M_1 M_2$  poate fi reprezentată printr-o diagramă triunghiulară, după S. Igarashi [704]. Prin această metodă se urmărește reprezentarea fracțiunilor corespunzătoare legăturilor de tip  $M_1-M_1$ ,  $M_2-M_2$  și  $M_1-M_2$  din copolimerii formați, atunci când produsul rapoartelor reactivităților relative au valori diferite (Fig. 122). Diagrama se utilizează pentru estimarea tendinței de alternare în orice copolimer considerînd compoziția și produsul rapoartelor reactivităților relative cunoscute.

C. Tosi [707] propune o metodă grafică îmbunătățită (Fig. 123). El consideră un sistem ortogonal de coordonate și reprezintă pe axele  $x$  și  $y$  rapoartele  $f_{11}/(f_{11} + f_{12})$  și  $f_{22}/(f_{22} + f_{21})$  unde  $f_{ij}$  este fracțiunea legăturilor de tip  $M_i-M_j$  (raportul dintre numărul legăturilor de acest tip și al numărului total). Aceste rapoarte, pentru o compoziție constantă, variază cu produsul rapoartelor reactivităților relative și pot fi deduse prin metoda

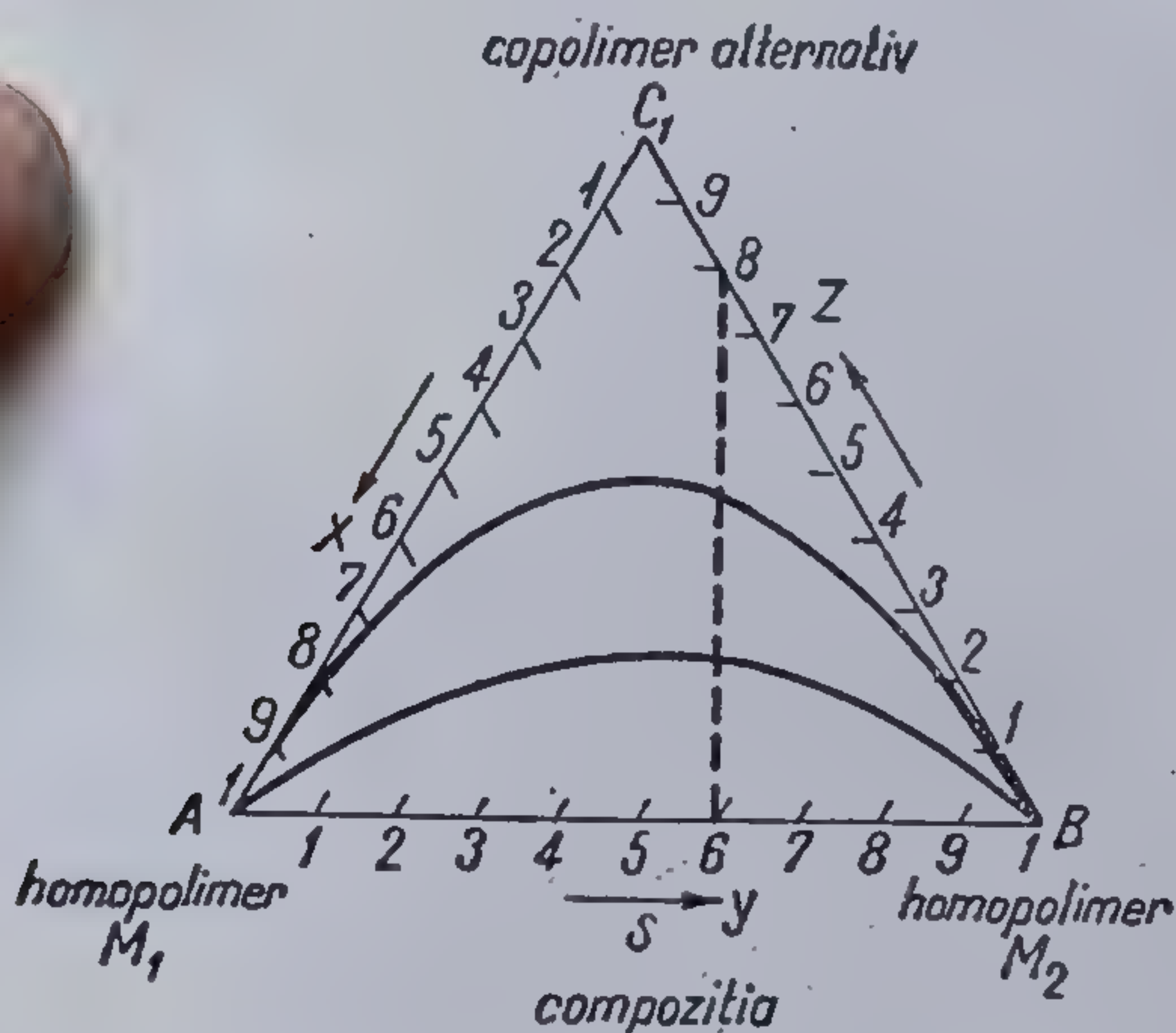


Fig. 122 Diagrama Igarashi [706]. Vîrfurile A, B ale triunghiului reprezintă homopolimerii puri  $M_1$  și  $M_2$ , C — un copolimer alternat, ideal. Laturile triunghiului în direcția indicată pe figură — fracțiunile celor trei tipuri de legături.  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — reprezintă respectiv fracțiunile legăturilor de tip  $M_1-M_1$ ,  $M_2-M_2$  și  $M_1-M_2$ . Linia punctată definește polimeri de egală compoziție cu aceeași tendință de alternare.

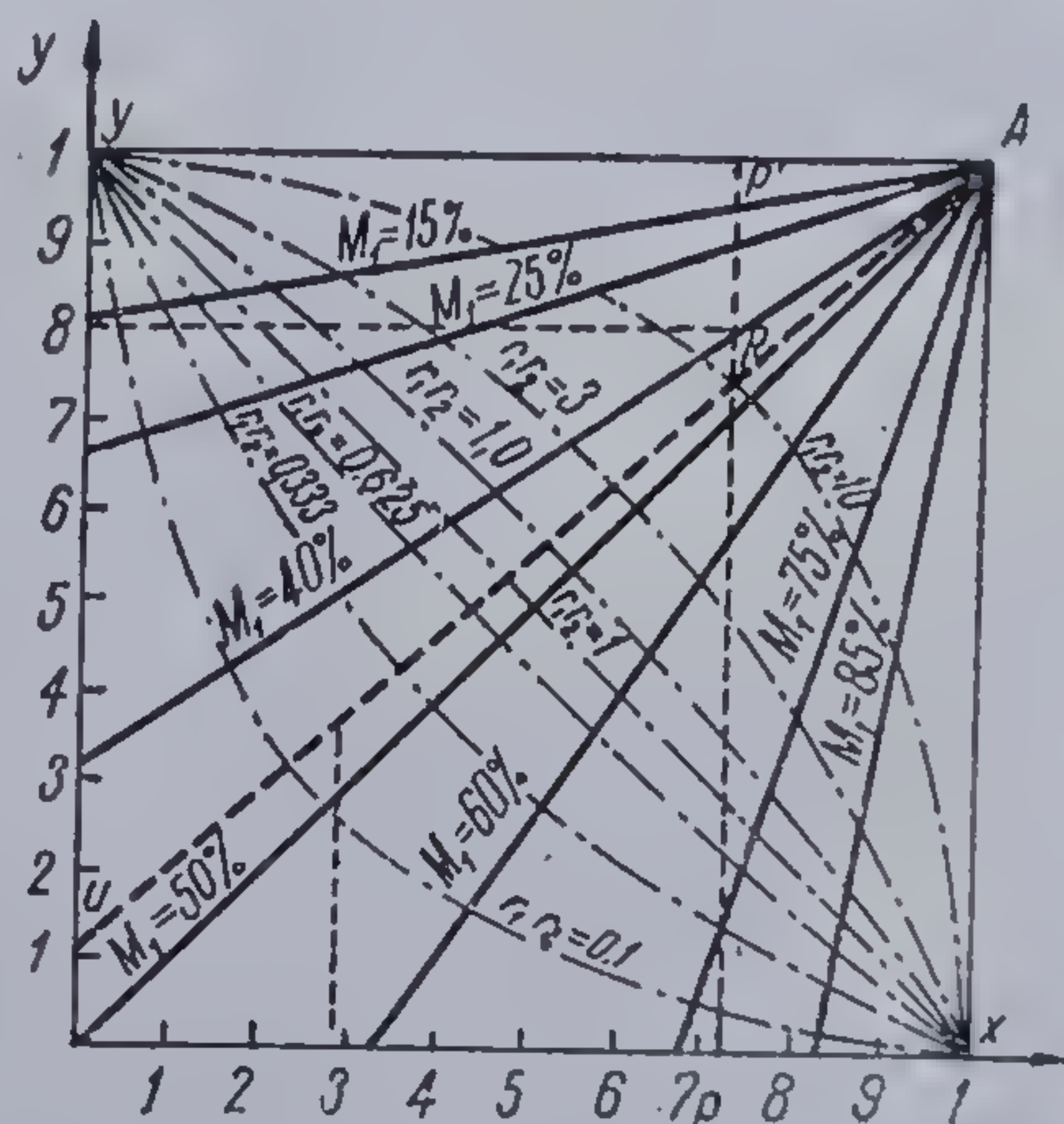


Fig. 123 Reprezentarea distribuției de compoziție și a secvențării după Tosi [709]



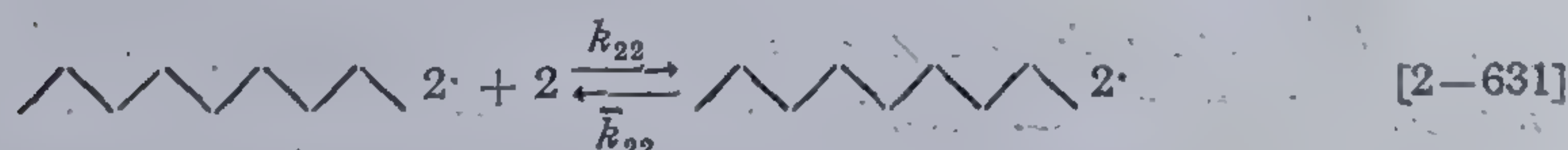
aplicată de G. Natta [700]. Dacă din punctul  $P$ , aflat pe axa  $Ox$ , corespunzând fracției legăturilor  $M_1-M_1$  se ridică o paralelă  $P'P$  cu axa  $y$  și din punctul  $Q$  de pe  $Oy$  corespunzând fracției legăturilor  $M_2-M_2$  o paralelă cu abscisa, matematic se poate arăta că pentru o compoziție dată, intersecția  $R$  a acestor linii, se găsește pe dreapta  $AS$  formînd cu  $Ay$  unghiul  $\alpha = \text{tg}^{-1}f (f = m_1/m_2)$  și taie axa  $y$  în punctul  $S$  ( $OS = 1 - f$ ). Punctele definind copolimeri caracterizați prin același produs al reactivităților, dar de compoziții diferite, determină curbe de egală distribuție. Colțurile pătratului corespund valorilor limită ale lui  $r_1r_2$  și  $f$ .  $0$  — definește un copolimer alternat ( $r_1r_2 = 0$ );  $A$  — un copolimer bloc ( $r_1r_2 = \infty$ ),  $y$  — homopolimer  $M_2 (f = 0)$ , iar  $x$  — homopolimer  $M_1 (f = \infty)$ .

Ecuațiile de calcul cunoscute pentru distribuția secvențelor sînt valabile pentru copolimeri unitari. G. Markert [708—711] descrie o metodă ce dă posibilitatea determinării probabilității de secvențare pentru produse caracterizate prin heterogenitate chimică.

Practic distribuția secvențelor poate fi determinată prin metode chimice (degradare oxidativă, enzimatică, hidroliză selectivă, degradare termică, transformări chimice ale copolimerilor, etc.) și fizice (spectroscopie IR, UV, de masă, RMN, raze X, etc).

**Caracterul ireversibil al copolimerizării.** O altă simplificare utilizată în tratarea cinetică generală, realizată de F. R. Mayo, F. Lewis, F. T. Wall, T. Alfrey și G. Goldfinger [642—645], în scopul stabilirii ecuației generale de compoziție, a fost considerarea caracterului ireversibil al copolimerizării. Pentru cazul cînd reacțiile de depolimerizare sînt totuși importante, este necesară luarea lor în considerare, în calculele cinetice.

Transcriem schema cinetică pentru această situație [713, 714]:



în care constantele  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  caracterizează procesele de creștere, iar  $\bar{k}_{11}$ ,  $\bar{k}_{12}$ ,  $\bar{k}_{21}$ ,  $\bar{k}_{22}$  pe cele de depolimerizare.

Reacțiile de creștere sînt de ordinul doi, astfel că una din vitezele de reacție va fi:

$$v_{11} = k_{11}[1\cdot][1] \quad [2-632]$$

în care  $[1\cdot]$  — concentrația capetelor active de tip 1, iar  $[1]$  — concentrația în monomer  $M_1$ .



Reacțiile de depolimerizare sînt de ordinul unu, vitezele corespunzătoare putînd fi exprimate prin :

$$\bar{v}_{11} = \bar{k}_{11}[1\cdot][1 - m_{21}] \quad [2-633]$$

$$\bar{v}_{12} = \bar{k}_{12}[2\cdot]m_{12} \quad [2-634]$$

$$\bar{v}_{21} = \bar{k}_{21}[1\cdot]m_{21} \quad [2-635]$$

$$\bar{v}_{22} = \bar{k}_{22}[2\cdot][1 - m_{12}] \quad [2-636]$$

în care  $m_{21}$ , respectiv  $m_{12}$  fracțiunile macroradicalilor în creștere de tip  $1\cdot$  și respectiv  $2\cdot$ , care posedă o unitate penultimă de tip 2 respectiv 1:

$$m_{21} = \frac{[21\cdot]}{[11\cdot][21\cdot]} ; m_{12} = \frac{[12\cdot]}{[22\cdot] + [12\cdot]} \quad [2-637]$$

Probabilitățile reacțiilor de creștere, prin care monomerii se fixează la un macroradical se pot exprima cu ajutorul vitezelor redată prin ecuațiile [2-632] și [2-633] — [2-636] (Fig. 124):

$$P_{11} = \frac{v_{11} - \bar{v}_{11}}{v_{11} - \bar{v}_{11} + v_{12} - \bar{v}_{12}} ; \quad [2-638]$$

$$P_{12} = \frac{v_{12} - \bar{v}_{12}}{v_{11} - \bar{v}_{11} + v_{12} - \bar{v}_{12}} ;$$

$$P_{21} = \frac{v_{21} - \bar{v}_{21}}{v_{21} - \bar{v}_{21} + v_{22} - \bar{v}_{22}} ;$$

$$P_{22} = \frac{v_{22} - \bar{v}_{22}}{v_{21} - \bar{v}_{21} + v_{22} - \bar{v}_{22}}$$

Concentrațiile monomerilor în copolimer, sau probabilitățile  $P_{(1)}$  respectiv  $P_{(2)}$  ca o unitate 1 respectiv 2 să se întâlnească în copolimer, se pot calcula din probabilitățile de creștere [702] (Fig. 125).

$$P_{(1)} = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}} ; P_{(2)} = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} \quad [2-639]$$

Concentrațiile secvențelor mai lungi ale produsului sînt egale fie că se calculează din concentrația mo-

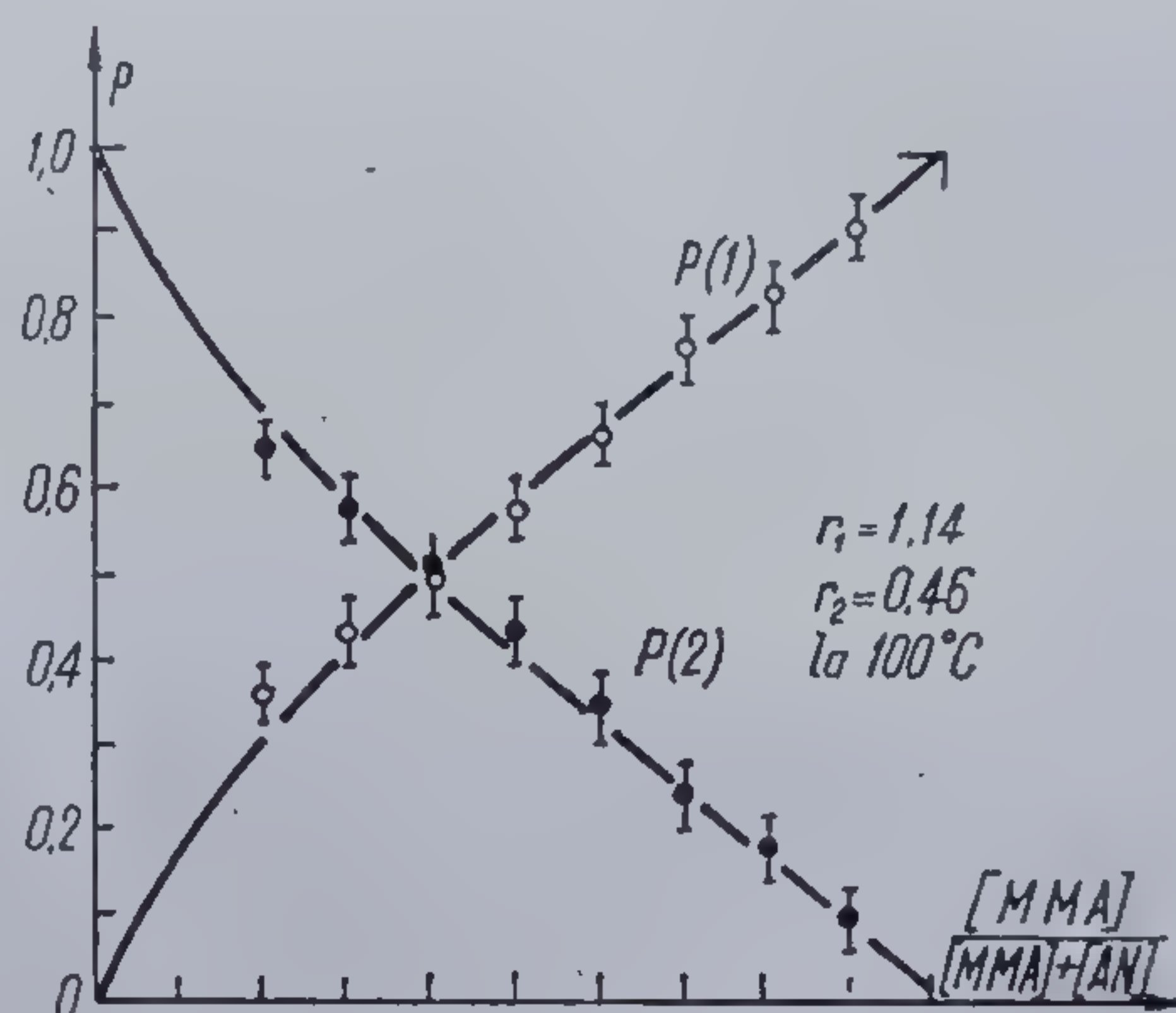


Fig. 124 Reprezentarea probabilităților de creștere în funcție de fracția molară a MMA din amestec: 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100°C [714]

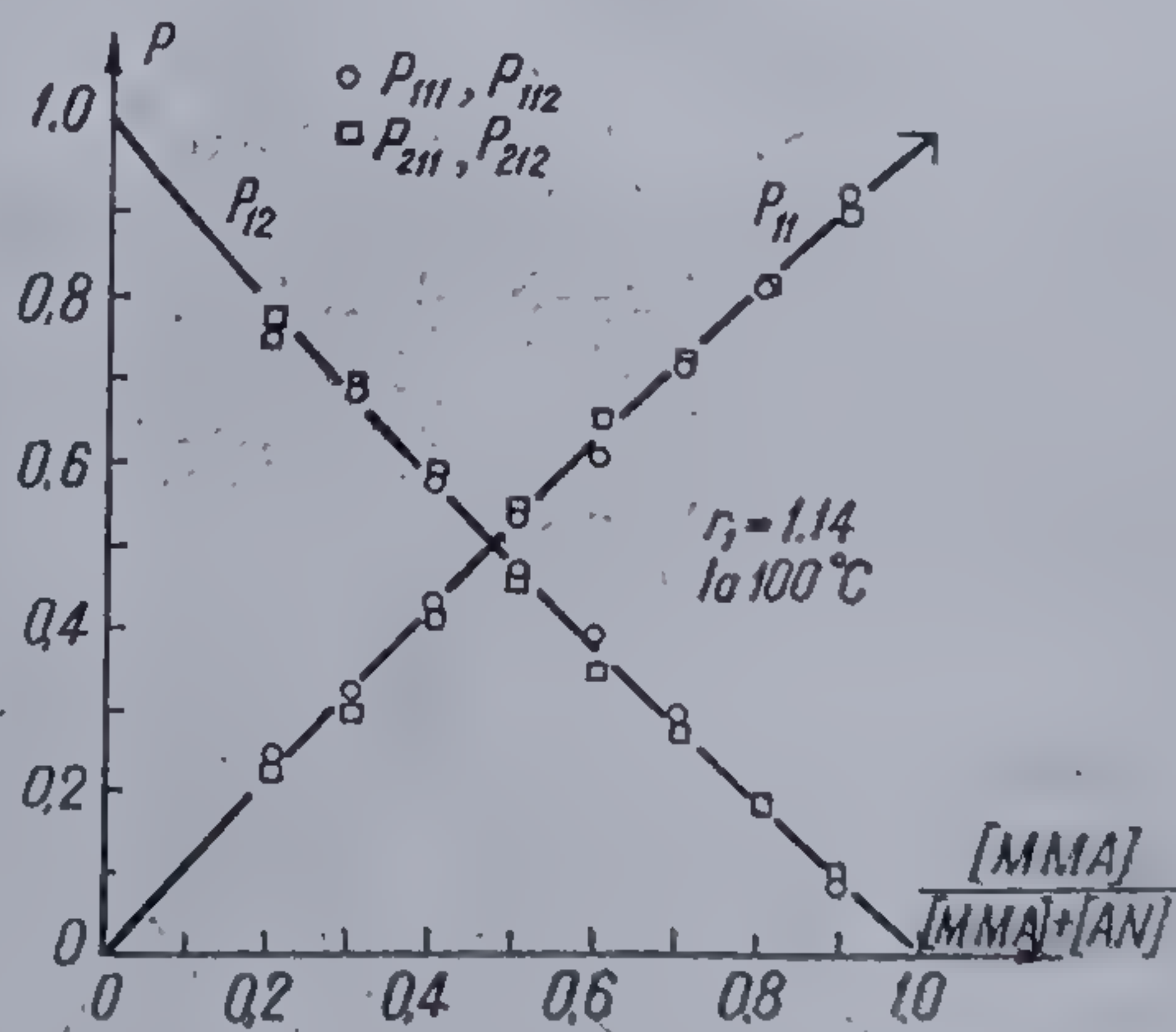


Fig. 125 Concentrația monomerilor în copolimerul MMA/AN în funcție de fracția molară a MMA: 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100°C [714]



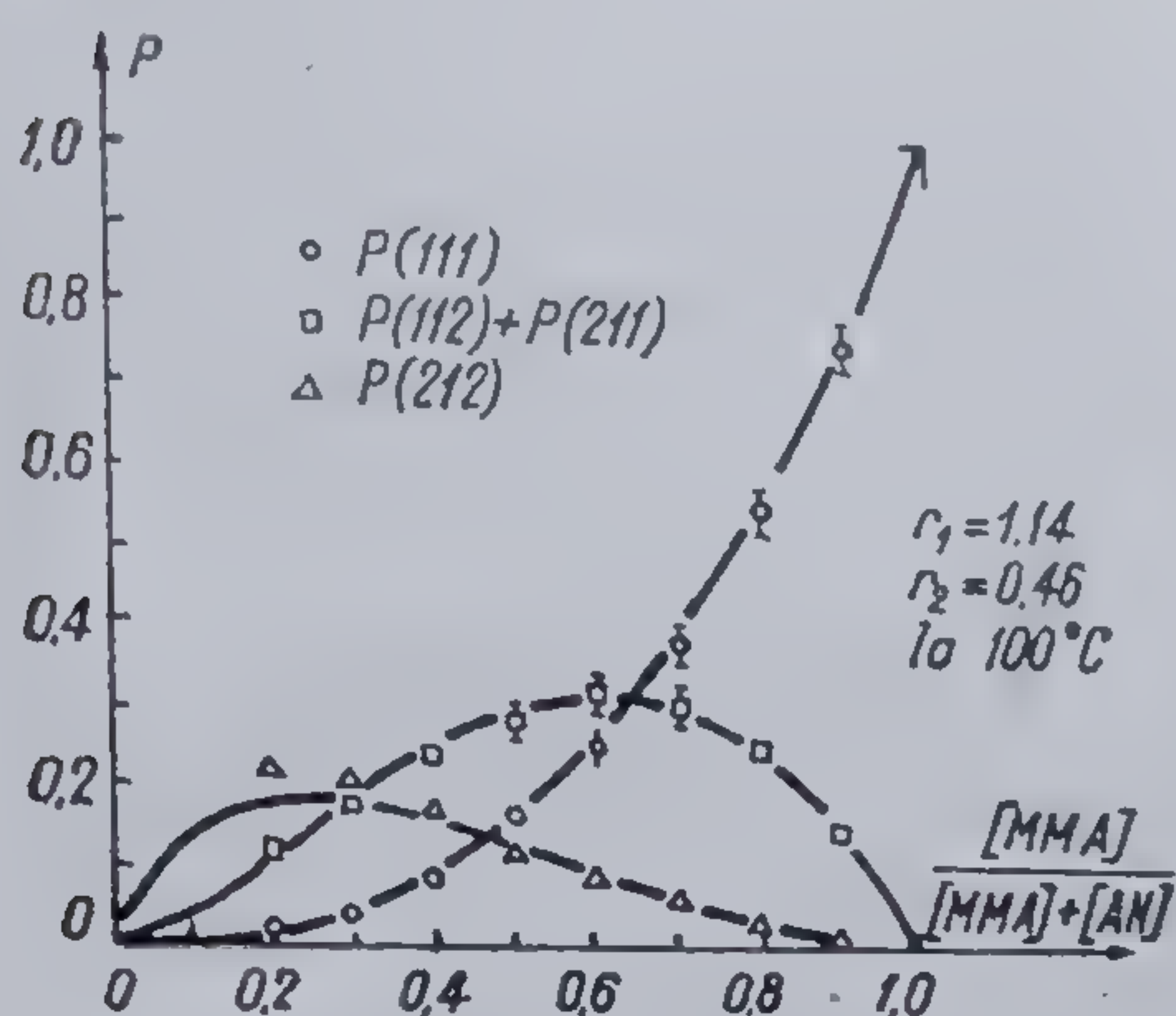


Fig. 126 Concentrația triadelor în copolimerul MMA/AN în funcție de fracția molară a MMA din amestec; 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100°C [714]

numerilor în copolimer sau din produsul probabilităților (ec. [2-638]). Concentrația triadelor în sistemul metacrilat de metil/nitril acrilic atunci când copolimerizarea decurge în condiții distructive rezultă din figura 126. Pentru probabilitatea  $P_{(12122)}$  a 12122 — pentadelor, rezultă:

$$P_{(12122)} = P_{(1)}P_{12}P_{21}P_{12}P_{22} \quad [2-640]$$

Se elimină din ecuațiile [2-638] concentrațiile centrelor active și mărimile  $m_{21}$  și  $m_{12}$ , astfel că probabilitățile  $P$  rămân funcție doar de concentrația monomerilor în amestec și constantele vitezelor de reacție. În virtutea principiului staționarității se poate scrie:

$$v_{21} - \bar{v}_{21} = v_{12} - \bar{v}_{12} \quad [2-641]$$

Introducând ecuațiile [2-632] și [2-633]—[2-636] în [2-641] rezultă o relație ce redă raportul concentrațiilor centrelor active și mărimilor  $m_{21}$  și  $m_{12}$ :

$$\frac{[1\cdot]}{[2\cdot]} = \frac{k_{21}[1] + \bar{k}_{12}m_{12}}{k_{12}[2] + k_{21}m_{21}} \quad [2-642]$$

$m_{21}$  — reprezintă probabilitatea ca penultima unitate a unui centru activ  $1\cdot$  să întâlnească o unitate 2; de asemenea  $m_{21}$  reprezintă probabilitatea  $P_{12}$  ca un centru activ  $1\cdot$  să întâlnească o unitate 2. Deci:

$$m_{21} = P_{12} \quad 1 - m_{21} = P_{11} \quad [2-643]$$

$$m_{12} = P_{21} \quad 1 - m_{12} = P_{22} \quad [2-644]$$

Introducând ecuațiile [2-632] și [2-633]—[2-636] în [2-641] și folosind [2-642]—[2-644] rezultă:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1 \frac{[1]}{P_{11}} - r_1 k_{11} + r_1 k_{12}^* \frac{P_{21}}{P_{11}} - k_{12}^* (k_{11}r_1 - k_{21}^*) \frac{P_2}{[1]} \quad [2-645]$$

$$\frac{1}{P_{21}} = r_2 \frac{[2]}{P_{22}} - r_2 k_{22} + r_2 k_{21}^* \frac{P_{12}}{P_{22}} - k_{21}^* (k_{22}r_2 - k_{12}^*) \frac{P_{11}}{[2]} \quad [2-646]$$

unde  $r_1$  și  $r_2$  — parametrii copolimerizării, iar:

$$k_{11} = \frac{\bar{k}_{11}}{k_{11}}; \quad k_{12}^* = \frac{\bar{k}_{12}}{k_{21}}; \quad k_{21}^* = \frac{\bar{k}_{21}}{k_{12}}; \quad k_{22} = \frac{\bar{k}_{22}}{k_{22}} \quad [2-647]$$

constantele depolimerizării.



Probabilitățile de creștere din ecuațiile [2-645] și [2-646] se pot determina fie experimental din concentrațiile secvențelor fie prin calcul, cu ajutorul ecuației [2-640]. Concentrațiile monomerilor [1] și [2] se cunosc din compoziția amestecului. În ecuațiile [2-645] și [2-646] mai rămân totuși încă șase necunoscute, ce se pot determina însă numeric prin analiza a trei compoziții diferite, copolimerizate în condiții identice.

În afară de acest caz general, mai pot apare și unele situații speciale ca:

$$k_{11} \neq 0, k_{21}^* \neq 0; k_{12}^* = k_{22} = 0$$

condiție ce se îndeplinește atunci când numai monomerul 1 suferă depolimerizarea. Ecuațiile [2-645] și [2-646] se simplifică astfel la:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1 \frac{[1]}{P_{11}} - r_1 k_{11} \quad [2-648]$$

$$\frac{1}{P_{12}} \times \frac{P_{22}}{P_{21}} = r_2 \frac{[2]}{P_{12}} + r_2 k_{21}^* \quad [2-649]$$

Trasând grafic valorile cunoscute experimental  $[2]/P_{12} - [1]/P_{11}$ , se obțin drepte a căror pantă și tăietură pe axă reprezintă valorile  $r_1$  și  $k_{11}$  (Fig. 127). Acest caz mai conține:

$$k_{11} \neq 0; k_{21}^* = k_{12}^* = k_{22} = 0$$

$$k_{21}^* \neq 0; k_{11} = k_{12}^* = k_{22} = 0$$

Expresiile pentru cazul când monomerul  $M_2$  se depolimerizează se obțin prin înlocuirea corespunzătoare a indicilor.

Un alt caz special este definit de condiția:  $k_{11} \neq 0, k_{22} \neq 0; k_{12}^* = k_{21}^* = 0$  și se realizează atunci când ambii monomeri suferă depolimerizarea și numai stadiile de homopolimerizare sînt reversibile. Ecuațiile [2-645] și [2-646] reprezintă drepte, din pantele și tăieturile lor pe abscisă determinîndu-se  $r$  și constantele de depolimerizare:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1 \frac{[1]}{P_{11}} - r_1 k_{11}; \frac{[1]}{P_{21}} = r_2 \frac{[2]}{P_{22}} - r_2 k_{22} \quad [2-650]$$

În sfîrșit, când  $k_{12}^* \neq 0, k_{21}^* \neq 0, k_{11} = k_{22} \neq 0$  homopolimerii prin ei înșiși nu se depolimerizează, dar treptele ce alternează sînt reversibile.

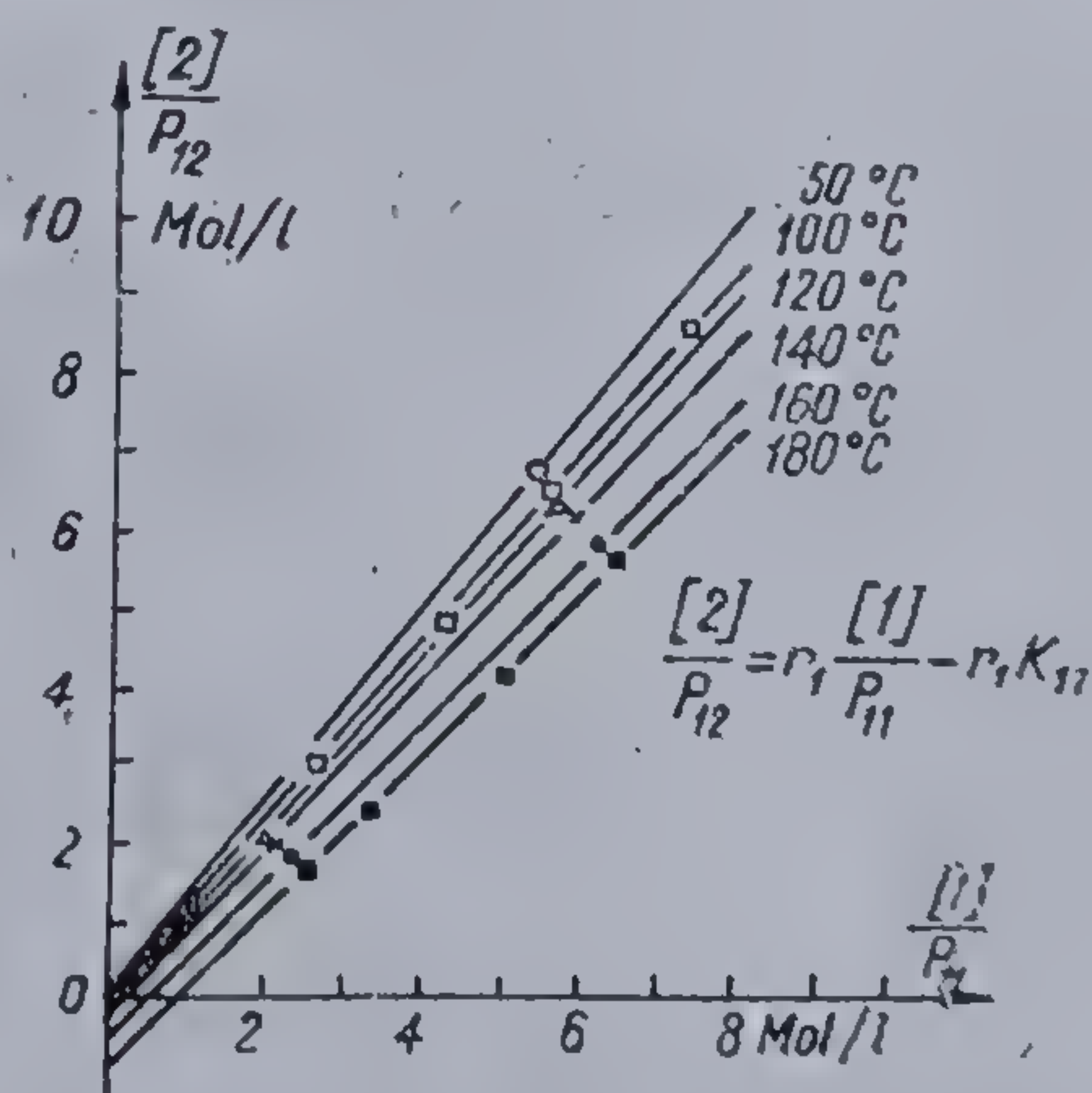


Fig. 127 Determinarea parametrilor de copolimerizare și constantelor de depolimerizare în cazul copolimerizării metacrilatului de metil și nitrilului acrilic [471]



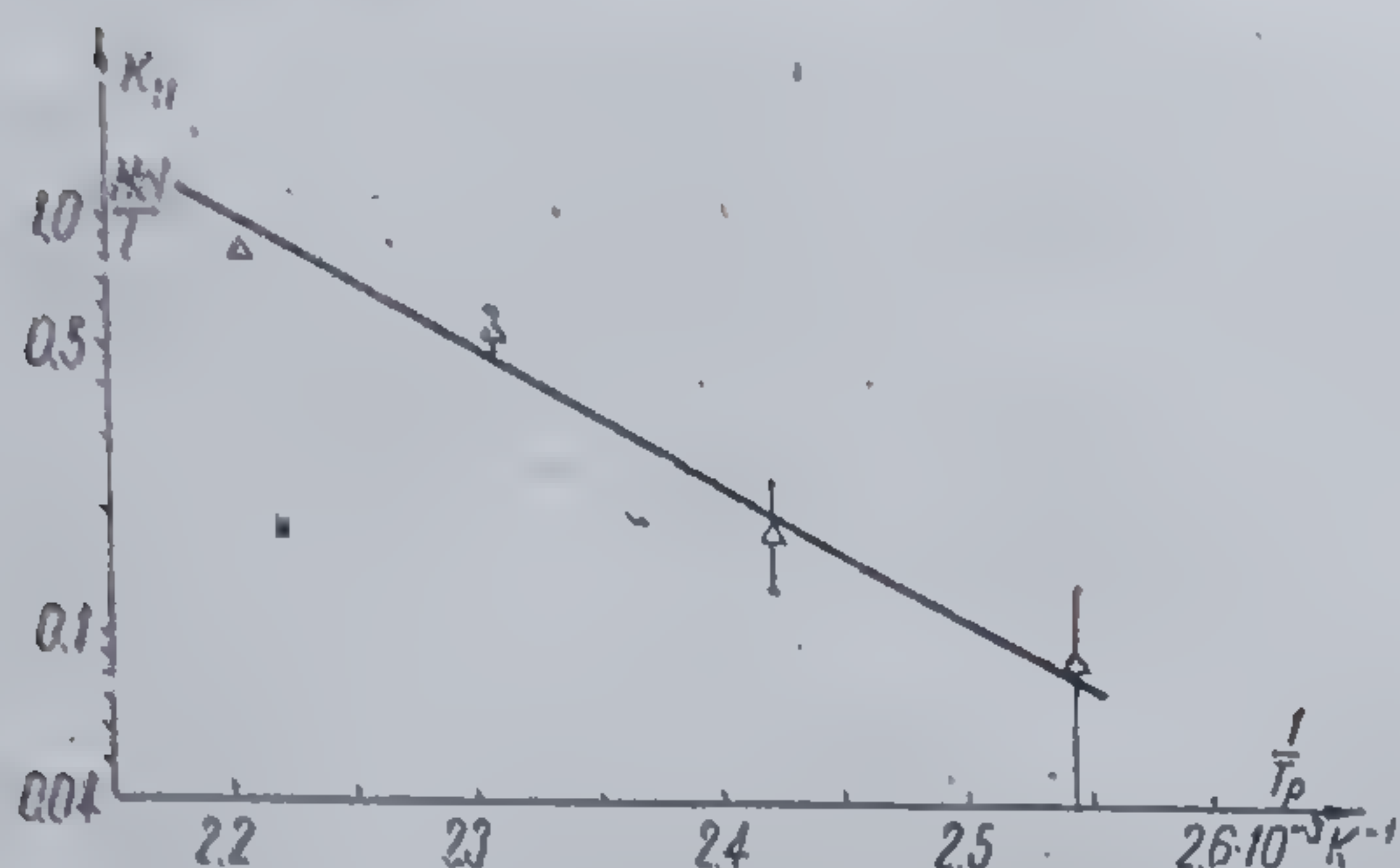


Fig. 128 Reprezentarea constantei de depolimerizare în funcție de reciproca temperaturii [714]

În acest caz ecuațiile [2-645] și [2-646] pot fi transcrise sub forma:

$$1 = r_1 \frac{[1]P_{12}}{P_{11}[2]} + r_1 k_{12}^* \frac{P_{21} \cdot P_{12}}{P_{11}[2]} + k_{12}^* k_{21}^* \frac{P_{21} \cdot P_{12}}{[1][2]} \quad [2-651]$$

$$1 = r_2 \frac{[2]P_{21}}{P_{22}[1]} + r_2 k_{21}^* \frac{P_{12} \cdot P_{21}}{P_{22}[1]} + k_{21}^* k_{12}^* \frac{P_{12} \cdot P_{21}}{[2][1]}$$

Din tăieturile pe axele de coordonate rezultă:

$$\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_1 k_{12}^*}, \frac{1}{k_{12}^* k_{21}^*}$$

$$\frac{1}{r_2}, \frac{1}{r_2 k_{21}^*}, \frac{1}{k_{21}^* k_{12}^*}$$

se determină constantele necunoscute. Dependența lor de temperatură rezultă din considerarea ecuației pentru echilibrul polimerizare — depolimerizare. Pentru un amestec ideal se poate scrie:

$$T_{ech} = \frac{\Delta H}{\Delta S^\circ + R \ln[M]_{ech}} \quad [2-652]$$

în care:  $[M]_{ech}$  este concentrația la echilibru a monomerilor, instaurată la o anumită temperatură  $T_{ech}$ .  $\Delta H$  este entalpia molară de polimerizare,  $\Delta S^\circ$  — entropia de polimerizare standard. Concentrațiile la echilibru ale monomerilor sînt egale cu constantele de depolimerizare  $k_{11}$ :

$$[M]_{ech} = k_{11} \quad [2-653]$$

După introducerea lui  $k_{11}$  în ecuația [2-652], dependența constantei  $k_{11}$  de temperatură este redată prin:

$$\ln k_{11} = \frac{\Delta H_{11}}{RT} - \frac{\Delta S_{11}^\circ}{R} \quad [2-654]$$

Din reprezentarea logaritmică a constantei  $k_{11}$  în funcție de  $1/T$ , rezultă o dreaptă din panta căreia se calculează  $\Delta H_{11}$ , iar din tăietura pe axă:  $\Delta S_{11}^\circ$  (Fig. 128).

#### 2.6.1.2. Copolimerizarea multicomponentă

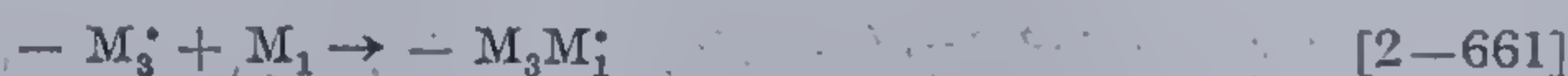
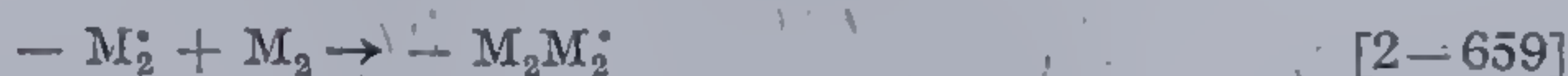
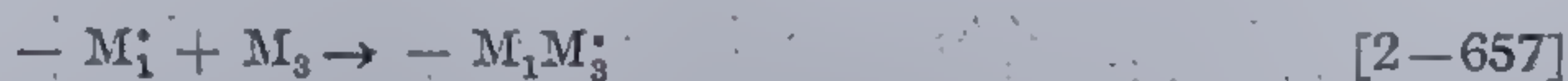
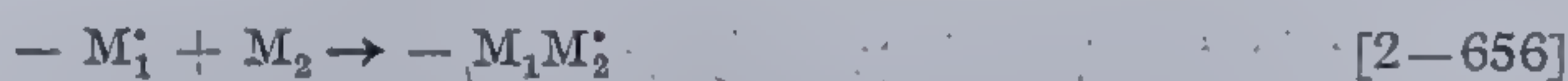
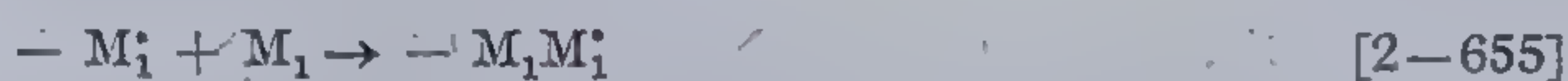
Primele cercetări teoretice și experimentale asupra copolimerizării multicomponente, s-au realizat cu 45 de ani în urmă. Dacă în 1950 existau doar câteva lucrări asupra acestui subiect, începînd din 1960 numărul lor a crescut rapid.



Polimerizarea sistemelor multicomponente reprezintă unul dintre mijloacele de mare eficacitate pentru creierea unei game de polimeri cu spectru larg de proprietăți fizice și chimice. În genere se cunoaște că polimerizarea în comun a cel puțin trei monomeri, judicios selectați, poate asigura prezența unor grupe funcționale capabile să formeze legături transversale în reacții ulterioare (copolimeri vinilici și diene), mărirea solubilității copolimerului prin introducerea unui component cu dipol, caracterizat prin moment redus sau ecranat, care micșorează sau anihilează energia legăturilor secundare (cazul polimerilor filabili în care se introduc compuși de tipul esterilor vinilici, acrilici, metacrilici, etc.), îmbunătățirea proprietăților adezive prin adăugarea unor cantități determinate de monomeri polari, mărirea afinității față de coloranți, prin introducerea monomerilor cu grupe funcționale adecvate (polimeri destinați fabricării fibrelor), obținerea proprietăților elastice într-un interval larg de temperaturi, etc.

Problema polimerizării a mai mult de 2 monomeri este cu totul similară, celei binare. Pentru tratarea cinetică se pleacă de la condiții staționare, luând în considerare viteza de dispariție a monomerilor ca o funcție a constantelor de viteză caracteristice și a concentrațiilor monomerilor și radicalilor în creștere.

T. Alfrey Jr. și G. Goldfinger [716] au arătat că în cazul polimerizării a trei monomeri există nouă reacții de propagare posibile:



Viteza de consum a monomerilor va fi:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] \quad [2-664]$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] + k_{32}[M_3^{\cdot}][M_2] \quad [2-665]$$

$$\frac{-d[M_3]}{dt} = k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] + k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] + k_{33}[M_3^{\cdot}][M_3] \quad [2-666]$$

Condițiile de staționaritate:

$$k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] \quad [2-667]$$

$$k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{32}[M_3^{\cdot}][M_2] \quad [2-668]$$

$$k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] + k_{32}[M_3^{\cdot}][M_2] = k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] + k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] \quad [2-669]$$



care arată că vitezele de formare și consum a radicalilor  $M_1^\bullet$ ,  $M_2^\bullet$  și  $M_3^\bullet$  sînt egale.

Combinarea ecuațiilor a condus la următoarea relație, valabilă pentru terpolimerizare:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = \\ &= [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31} \cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{31} \cdot r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31} \cdot r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &: [M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12} \cdot r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12} \cdot r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{12} \cdot r_{23}} \right\} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &: [M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13} \cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{13} \cdot r_{22}} + \frac{[M_3]}{r_{13} \cdot r_{23}} \right\} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\} \end{aligned} \quad [2-670]$$

unde:

$$r_{ij} = \frac{k_{ii}}{k_{ij}} \text{ și } m_i - \text{ concentrația monomerilor în terpolimer.}$$

În tabela 112 sînt redată compozițiile experimentale ale cîtorva terpolimeri în comparație cu valorile calculate după A l f r e y — G o l d f i n g e r [716]. Raporturile de reactivitatea și reactivitățile sînt cuprinse în tabelele 113 și 114.

T. A l f r e y și G. G o l d f i n g e r [716] au arătat de asemenea unele cazuri particulare, cînd unul sau doi monomeri din amestecul de reacție sînt incapabili de *autopropagare*. Au rezultat ecuații complicate care nu și-au găsit utilizări ulterioare. Datele din tabelele 115 și 116 verifică ecuațiile propuse.

Totuși atunci cînd  $M_1$  și  $M_2$  nu pot adăuna la ei înșiși sau reciproc, se pot scrie relațiile:

$$\begin{aligned} \frac{[m_1]}{[m_2]} &= 1 + \frac{r_{12}[M_1]}{[M_2]} + \frac{r_{12}[M_3]}{r_{13}[M_2]} \quad [2-671] \\ \frac{[m_2]}{[m_3]} &= \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]}; \quad \frac{[m_1]}{[m_3]} = 1 + \frac{r_{13}[M_1]}{[M_3]} + \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]} \end{aligned}$$

C. W a l l i n g și c o l a b. [717] au aplicat acest mod de tratare spre a determina vitezele competitive de adăune a  $\alpha$ -metilstirenului substituiți la radicalul anhidridei maleice, obținînd:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{31}[M_1]}{k_{32}[M_2]} \quad [2-672]$$

unde  $M_1$  și  $M_2$  sînt  $\alpha$ -metilstireni substituiți, iar  $M_3$ -anhidrida maleică. Tabela 114 arată, efectele substituenților din nucleul aromatic asupra reactivității în raport cu radicalul anhidridei maleice.

Într-o manieră similară C. W a l l i n g și E. R. B r i g g s [719] au rezolvat problema pentru sisteme constituite din  $n$  monomeri în care  $n > 3$ .



Tabela 112

Compararea valorilor experimentale ale compoziției citorva polimeri cu cele calculate cu ecuația Alfrey-Goldfinger [717]

| Monomerii              | % molare | Copolimer % mol. |          |
|------------------------|----------|------------------|----------|
|                        |          | Găsit            | Calculat |
| { Stiren               | { 31,24  | { 43,4           | { 44,3   |
| { Metacrilat de metil  | { 31,12  | { 39,4           | { 41,2   |
| { Clorură de viniliden | { 37,64  | { 17,2           | { 14,5   |
| { Metacrilat de metil  | { 35,10  | { 50,8           | { 54,3   |
| { Nitril acrilic       | { 28,24  | { 28,3           | { 29,7   |
| { Clorură de viniliden | { 36,66  | { 20,9           | { 16,0   |
| { Stiren               | { 34,03  | { 52,8           | { 52,4   |
| { Nitril acrilic       | { 34,49  | { 36,7           | { 40,5   |
| { Clorură de viniliden | { 31,48  | { 10,5           | { 7,1    |
| { Stiren               | { 35,92  | { 44,7           | { 43,6   |
| { Metacrilat de metil  | { 36,02  | { 26,1           | { 29,2   |
| { Nitril acrilic       | { 28,05  | { 29,2           | { 26,2   |
| { Stiren               | { 53,23  | { 52,6           | { 52,9   |
| { Metacrilat de metil  | { 86,51  | { 20,2           | { 23,2   |
| { Nitril acrilic       | { 20,26  | { 27,2           | { 23,9   |
| { Stiren               | { 28,32  | { 38,4           | { 41,4   |
| { Metacrilat de metil  | { 28,24  | { 23,0           | { 22,7   |
| { Nitril acrilic       | { 43,44  | { 38,6           | { 35,9   |
| { Stiren               | { 27,76  | { 36,4           | { 36,8   |
| { Metacrilat de metil  | { 52,06  | { 40,6           | { 43,8   |
| { Nitril acrilic       | { 20,28  | { 23,0           | { 19,4   |
| { Stiren               | { 15,88  | { 41,5           | { 40,4   |
| { Metacrilat de metil  | { 57,65  | { 56,2           | { 58,0   |
| { Clorură de vinil     | { 26,47  | { 2,3            | { 1,6    |
| { Stiren               | { 51,05  | { 72,1           | { 71,8   |
| { Acrilat de metil     | { 20,59  | { 26,1           | { 27,1   |
| { Clorură de vinil     | { 28,36  | { 1,8            | { 1,1    |
| { Stiren               | { 20,03  | { 50,9           | { 49,9   |
| { Nitril acrilic       | { 59,95  | { 48,4           | { 49,5   |
| { Clorură de vinil     | { 20,02  | { 0,7            | { 0,6    |
| { Stiren               | { 20,00  | { 55,2           | { 55,8   |
| { Nitril acrilic       | { 20,00  | { 40,3           | { 41,3   |
| { Clorură de vinil     | { 60,00  | { 4,5            | { 2,9    |
| { Nitril acrilic       | { 90,00  | { 71,1           | { 66,1   |
| { Acrilat de metil     | { 5,00   | { 8,9            | { 5,6    |
| { 2-vinilpiridină      | { 5,00   | { 20,0           | { 28,3   |
| { Nitril acrilic       | { 80,00  | { 58,3           | { 51,3   |
| { Acrilat de metil     | { 10,00  | { 11,0           | { 9,0    |
| { 2-vinilpirolidonă    | { 10,00  | { 30,7           | { 39,7   |
| { Nitril acrilic       | { 70,00  | { 47,5           | { 36,2   |
| { 2-vinilpiridină      | { 15,00  | { 41,8           | { 51,1   |
| { Acrilat de metil     | { 15,00  | { 10,7           | { 12,7   |
| { Nitril acrilic       | { 50,00  | { 48,4           | { 30,3   |
| { Acrilat de metil     | { 30,00  | { 12,9           | { 20,6   |
| { 2-vinilpiridină      | { 20,00  | { 38,7           | { 49,1   |
| { Stiren               | { 33,33  | { 50,7           | { 54,6   |
| { Acrilat de etilhexil | { 33,33  | { 25,0           | { 24,0   |
| { Acrilat de glicidil  | { 33,33  | { 24,3           | { 21,4   |



Tabela 113

Rapoartele de reactivitate ale monomerilor [719]

| M <sub>1</sub>      | M <sub>2</sub>       | r <sub>1</sub> | r         |
|---------------------|----------------------|----------------|-----------|
| Stiren              | Metacrilat de metil  | 0,50±0,02      | 0,50±0,02 |
| Stiren              | Clorură de viniliden | 2,0 ±0,1       | 0,14±0,05 |
| Metacrilat de metil | Clorură de viniliden | 2,53±0,1       | 0,24±0,03 |
| Metacrilat de metil | Nitril acrilic       | 1,20±0,14      | 0,15±0,07 |
| Nitril acrilic      | Clorură de viniliden | 0,91±0,1       | 0,37±0,1  |
| Stiren              | Nitril acrilic       | 0,41±0,08      | 0,04±0,04 |
| Stiren              | Acrilat de metil     | 0,75±0,1       | 0,20±0,05 |
| Stiren              | Clorură de vinil     | 35             | 0,067     |
| Acrilat de metil    | Clorură de vinil     | 9              | 0,083     |
| Nitril acrilic      | Clorură de vinil     | 3,7            | 0,074     |
| Nitril acrilic      | Acrilat de metil     | 0,51           | 1,37      |
| Nitril acrilic      | 2-vinilpiridină      | 0,087          | 2,13      |
| 2-vinilpiridină     | Acrilat de metil     | 8,38           | 0,26      |
| Stiren              | 2-etilhexilacrilat   | 0,91           | 0,29      |
| 2-etilhexilacrilat  | Glicidil acrilat     | 0,98           | 1,08      |
| Stiren              | Glicidil acrilat     | 0,73           | 0,25      |

Tabela 114

Reactivitățile relative ale α-metilstirenilor substituiți în raport cu macroradicalul anhidridei maleice [153]

| Substituentul                      | Reactivitatea |
|------------------------------------|---------------|
| p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 300           |
| p-OCH <sub>3</sub>                 | 18,5 ±4       |
| p-CH <sub>3</sub>                  | 1,72±0,12     |
| fără                               | 1,00          |
| p-F                                | 0,72±0,10     |
| p-Cl                               | 0,79±0,02     |
| p-Br                               | 0,73±0,15     |
| m-Br                               | 0,96±0,14     |
| p-CN                               | 0,96±0,57     |



Tabela 115

## Polimerizarea tri- și tetracomponentă la 60°C [153]

| Amestecul inițial                |   | Durata<br>h | Randament<br>% greutate | Copolimer                   |                             |
|----------------------------------|---|-------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Conținutul<br>% molare           | Monomeri  |             |                         | Găsit<br>% molare           | Calculat<br>% molare        |
| 31,4<br>31,12<br>37,64           | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Clorură de viniliden                   | 16          | 18,2                    | 43,4<br>39,4<br>17,2        | 44,3<br>41,2<br>14,5        |
| 35,10<br>28,24<br>36,66          | Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic<br>Clorură de viniliden           | 12          | 18,1                    | 50,8<br>28,3<br>20,9        | 54,3<br>29,7<br>16,0        |
| 34,03<br>34,49<br>31,48          | Stiren<br>Nitril acrilic<br>Clorură de viniliden                        | 8           | 16,5                    | 52,8<br>36,7<br>10,5        | 52,4<br>40,5<br>7,1         |
| 35,92<br>36,03<br>28,05          | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic                         | 3,5         | 13,6                    | 44,7<br>26,1<br>29,2        | 43,6<br>29,2<br>26,2        |
| 53,23<br>26,51<br>20,26          | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic                         | 5,75        | 15,4                    | 52,6<br>20,2<br>27,2        | 52,9<br>23,2<br>23,9        |
| 28,32<br>28,24<br>43,44          | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic                         | 4,5         | 18,4                    | 38,4<br>23,0<br>38,6        | 41,4<br>22,7<br>35,9        |
| 27,76<br>52,06<br>20,18          | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic                         | 5,75        | 17,2                    | 36,4<br>40,6<br>23,1        | 36,8<br>43,8<br>19,4        |
| 25,21<br>25,48<br>25,40<br>23,91 | Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic<br>Clorură de viniliden | 8,5         | 18,9                    | 40,7<br>25,5<br>25,8<br>8,0 | 41,0<br>27,3<br>24,8<br>6,9 |

Tabela 116

## Prezicerea compoziției polimerului multicomponent [153]

| Monomerul        | Compoziția inițială a monomerului % greutate | Compoziția propriu-zisă a polimerului % greutate | Compoziția polimerului, determinată analitic % greutate |
|------------------|--|--|---|
| Stiren           | 32,0   | 65,7   | 67,1  |
| Nitril acrilic   | 48,8   | 33,7   | 32,5  |
| Clorură de vinil | 19,2   | 0,6  | 0,4   |
| Stiren           | 30,2   | 70,5   | 70,4  |
| Nitril acrilic   | 15,4   | 26,4   | 26,2  |
| Clorură de vinil | 54,4   | 3,1  | 3,4   |
| Stiren           | 60   | 75,5   | 76,1  |
| Acrilat de metil | 20   | 23,4   | 22,8  |
| Clorură de vinil | 20   | 1,1  | 1,1   |



Vitezele de consum ale monomerilor în acest caz sînt:

$$\begin{aligned} \frac{-d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] + \dots + k_{n1}[M_n^*][M_1] \\ \frac{-d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] + \dots + k_{n2}[M_n^*][M_2] \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{-d[M_n]}{dt} &= k_{1n}[M_1^*][M_n] + k_{2n}[M_2^*][M_n] + \dots + k_{nn}[M_n^*][M_n] \end{aligned} \quad [2-673]$$

Starea staționară poate fi exprimată prin ecuațiile:

$$\begin{aligned} k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{13}[M_1^*][M_3] + \dots + k_{1n}[M_1^*][M_n] &= \\ = k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{31}[M_3^*][M_1] + \dots + k_{n1}[M_n^*][M_1] \\ k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{23}[M_2^*][M_3] + \dots + k_{2n}[M_2^*][M_n] &= \\ = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{32}[M_3^*][M_2] + \dots + k_{n2}[M_n^*][M_2] \\ &\dots \dots \dots \\ k_{n1}[M_n^*][M_1] + k_{n2}[M_n^*][M_2] + \dots + k_{n,n-1}[M_n^*][M_{n-1}] &= \\ = k_{1n}[M_1^*][M_n] + k_{2n}[M_2^*][M_n] + \dots + k_{n-1,n}[M_{n-1}^*][M_n] \end{aligned} \quad [2-674]$$

Prin introducerea ecuației [2-674] în [2-673] și efectuarea unor transformări matematice, rezultă următoarele ecuații ale copolimerizării multicomponente:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:\dots:d[M_n] &= [m_1]:[m_2]:\dots:[m_n] = \\ &= [M_1]D_1 \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{1n}} \right\}: \\ &: [M_2]D_2 \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{2n}} \right\}: \\ &\dots \dots \dots \\ &: [M_n]D_n \left\{ \frac{[M_1]}{r_{n1}} + \frac{[M_2]}{r_{n2}} + \frac{[M_3]}{r_{n3}} + \dots + \frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} + \frac{[M_n]}{r_{nn}} \right\} \end{aligned} \quad [2-675]$$

unde:  $D_1 \dots D_n$  sînt valori redacte sub formă de determinanți de forma [2-676]. Ecuația [2-675] permite calculul compoziției unui copolimer format din  $n$  — monomeri, dacă se cunoaște concentrația monomerilor și  $n(n-1)$  raporturi de reactivitate, determinate din datele copolimerizării binare.

$$D_1 = \begin{vmatrix} -\frac{1}{r_{n1}} & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} & \dots & \frac{1}{r_{n-1,n}} \\ -\frac{[M_2]}{r_{n2}} - \left( \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{2n}} \right) & \frac{[M_2]}{r_{32}} & \dots & \dots & \frac{[M_2]}{r_{n-1,2}} \\ -\frac{[M_3]}{r_{n3}} & \frac{[M_3]}{r_{23}} & -\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{3n}} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} & \dots & \dots & \frac{[M_1]}{r_{n-1,1}} + \frac{[M_2]}{r_{n-1,2}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{n-1,n}} & \dots \end{vmatrix} \quad [2-676]$$



După cunoștințele noastre în literatura de specialitate este citat un singur caz al copolimerizării sistemelor conținând mai mult de trei monomeri, pornind de la stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic și clorură de viniliden, realizat de C. Walling și E. R. Briggs [719].

T. Alfrey și C. C. Price [720] au stabilit în anul 1947 relații empirice pentru reactivitățile copolimerizării binare  $r_1$  și  $r_2$ :

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp [-e_1(e_1 - e_2)] \quad [2-677]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp [-e_2(e_2 - e_1)] \quad [2-678]$$

unde:  $Q_1, Q_2$  — mărimi legate de stabilitatea de rezonanță a monomerilor  $M_1$  și  $M_2$ ;  $e_1, e_2$  — mărimi exprimând polaritatea monomerilor.

R. G. Fordyce, E. C. Chapin și G. Ham [721] au înlocuit rapoarțele de reactivitate în ecuațiile [2-670] și [2-675] cu valorile rezultând din schema  $Q - e$ :

$$r_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} \exp \{-e_i(e_i - e_j)\} \quad [2-679]$$

rezultând:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + \dots + [M_1][M_n] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n}}{[M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + [M_2]^2 Q_2^2 e^{-e_2^2} + \dots + [M_2][M_n] Q_2 Q_n e^{-e_2 e_n}} \quad [2-680]$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_n]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + \dots + [M_n][M_1] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n}}{[M_1][M_n] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n} + [M_2][M_n] Q_2 Q_n e^{-e_2 e_n} + \dots + [M_n]^2 Q_n^2 e^{-e_n^2}}$$

Aceste ecuații definesc etapele individuale ale reacției de creștere. Termenii de la numărător și numitor reprezintă sumele tuturor ecuațiilor de creștere posibile prin care un monomer dat se adaugă macroradicalilor în creștere, aparținând tuturor celorlalți monomeri. În tabela 116 sînt prezentate comparativ valori experimentale și rezultate obținute prin calcul.

**Ecuații simplificate ale terpolimerizării.** A. Valvassori și A. Sartori [722-724] au arătat că în cazul copolimerizării ternare, starea staționară poate fi exprimată și prin ecuații mai simple decît [2-667]—[2-669] și anume:

$$k_{12}[M_1][M_2] = k_{21}[M_2][M_1] \quad [2-681]$$

$$k_{23}[M_2][M_3] = k_{32}[M_3][M_2] \quad [2-682]$$

$$k_{31}[M_3][M_1] = k_{13}[M_1][M_3] \quad [2-683]$$

similare cu cele ce redau starea staționară la copolimerizarea binară. Dacă ecuațiile [2-681] — [2-683] sînt reale,  $M_1$  reprezintă nu numai numărul de lanțuri în creștere dezvoltate în unitatea de timp spre a da  $M_2$  și  $M_3$ , ci și numărul de radicali  $M_1$  formați în unitatea de timp din  $M_2$  și  $M_3$ , care sînt egali între ei.

Combinînd relațiile [2-681]—[2-683] cu [2-664]—[2-666] rezultă ecuațiile simplificate ale terpolimerizării:

$$d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] = [m_1]:[m_2]:[m_3] = [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} \right\} : [M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : [M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\} \quad [2-684]$$



Prin multiplicarea reciprocă a ecuațiilor [2-681]—[2-683] membru cu membru, se obține:

$$k_{12}k_{23}k_{31} = k_{21}k_{13}k_{32}$$

împărțind prin  $k_{11} k_{22} k_{33}$ , rezultă ușor:

$$r_{12}r_{23}r_{31} = r_{21}r_{13}r_{32} \quad [2-685]$$

Din ipoteza stării staționare, exprimată prin ecuațiile [2-681]—[2-683], derivă consecința că numărul de legături  $M_1-M_2$  este egal cu  $M_2-M_1$  pentru lanțuri suficient de lungi, ceea ce este valabil pentru alte două cupluri monomere. Prin urmare, pentru fiecare porțiune de lanț cu structura  $-(M_1)_m - (M_2)_n - (M_3)_p -$  este de așteptat o structură  $-(M_3)_p - (M_2)_n - (M_1)_m -$ .

G. E. Ham [153] formulează o serie de relații mai generale ce stau la baza copolimerizării plecând de la ecuațiile lui Alfrey și Price [2-677]—[2-678]. El stabilește probabilitatea totală de formare a secvențelor 1,3 și 2 urmate imediat de 2,1 și 3 și de unități terminale a secvențelor 1,3 și 2 cu unitățile 2,1 și 3 dar cu unitățile inițiale nedefinite. O asemenea relație între probabilități poate fi exprimată prin:

$$P_{21} \cdot P_{13} \cdot P_{32} = P_{23} \cdot P_{31} \cdot P_{12} \quad [2-686]$$

unde spre exemplu  $P_{12}$  — reprezintă probabilitatea ca un lanț terminat în monomerul 1 să fixeze o anumită unitate din monomerul 2:

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_1][M_2]}{k_{11}[M_1][M_1] + k_{12}[M_1][M_2] + k_{13}[M_1][M_3]} = \frac{[M_2]/r_{12}}{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}} \quad [2-687]$$

Dacă egalitatea:

$$P_{21} \cdot P_{12}(P_{32} + P_{31}) = P_{12} \cdot P_{21}(P_{31} + P_{32})$$

se adună la ambii membri ai ecuației [2-686] rezultă:

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{P_{21} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21}}{P_{12} \cdot P_{31} + P_{31} \cdot P_{12} + P_{21} \cdot P_{32}} \quad [2-688]$$

Aplicând ecuația Alfrey — Goldfinger [2-670] se obține:

$$[m_1] : [m_2] : [m_3] = (P_{21} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21} + P_{23} \cdot P_{31}) :$$

$$\therefore (P_{12} \cdot P_{32} + P_{31} \cdot P_{12} + P_{13} \cdot P_{32}) : (P_{13} \cdot P_{23} + P_{21} \cdot P_{13} + P_{12} \cdot P_{23}) \quad [2-689]$$

și apoi egalitatea:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}}{\frac{[M_2]}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\}} \quad [2-690]$$



Similar prin adunarea mărimii  $P_{31} \cdot P_{13}(P_{23} + P_{21})$  la ambele părți ale ecuației [2-686] obținem:

$$\frac{P_{31}}{P_{13}} = \frac{P_{21} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21}}{P_{13} \cdot P_{23} + P_{12} \cdot P_{23} + P_{21} \cdot P_{13}} \quad [2-691]$$

Compararea acestei ecuații cu [2-688] conduce la:

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{P_{31}}{P_{13}} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{31}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}}{\frac{[M_3]}{r_{13}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}} \quad [2-692]$$

este evident că ecuațiile [2-690] și [2-692] sînt echivalente cu [2-670].

Ecuațiile stabilite de G. E. Ham permit prezicerea compoziției terpolimerului (tabela 117). Un exemplu de aplicare a ecuațiilor simplificate la terpolimerizare este redat în tabela 118. În tabela 119 se prezintă o compa-

Tabela 117

Prezicerea probabilităților de reacție ale diferiților monomeri alcătuind sisteme ternare [153]

| Monomerii   | $P_{12}P_{23}P_{31} = P_{13}P_{32}P_{21}$ |
|---|---|
| Stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic               | 0,053 = 0,0454                            |
| Stiren, metacrilat de metil, clorură de vinil             | 0,00504 = 0,00435                         |
| Stiren, metacrilat de metil, clorură de viniliden         | 0,042 = 0,023                             |
| Metacrilat de metil, nitril acrilic, clorură de viniliden | 0,0262 = 0,0467                           |
| Stiren, metacrilat de metil, vinilpiridină                | 0,051 = 0,0562                            |
| Stiren, metacrilat de metil, acrilat de metil             | 0,0348 = 0,046                            |
| Stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic               | 0,0491 = 0,0199                           |
| Metacrilat de metil, acrilat de metil, clorură de vinil   | 0,00782 = 0,0055                          |
| Nitril acrilic, acrilat de metil, clorură de vinil        | 0,0168 = 0,0167                           |
| Acetat de vinil, benzoat de vinil, N-vinilpirolidonă      | 0,0451 = 0,0461                           |

Tabela 118

Aplicarea ecuațiilor simplificate ale terpolimerizării [153]

| Compoziția monomerului<br>% molare |                     |                | Compoziția copolimerului. Raportul<br>[M <sub>1</sub> ]/[M <sub>2</sub> ]: |  |   |
|------------------------------------|---------------------|----------------|--|--|---|
| α-Metilstiren                      | Metacrilat de metil | Nitril acrilic | Găsit  | Calculat cu ajutorul ecuației simplificate | Calculat cu ajutorul ecuației Alfrey-Goldfinger |
| 35,92                              | 36,03               | 28,05          | 1,70   | 1,44                                       | 1,49  |
| 53,23                              | 26,51               | 20,26          | 2,60   | 2,26                                       | 2,27  |
| 28,32                              | 28,24               | 43,44          | 1,67   | 1,76                                       | 1,82  |
| 27,76                              | 52,06               | 20,18          | 0,898  | 0,84                                       | 0,84  |



Tabela 119

Comparație între valorile experimentale referitoare la compoziția citorva terpolimeri și cele calculate cu ecuația generală stabilită de Alfrey-Goldfinger și cea simplificată a lui G. E. Ham [719]

| Compoziția amestecului de monomeri |         | Compoziția copolimerului % mol. |                 |             |
|------------------------------------|---------|---------------------------------|-----------------|-------------|
| Monomerul                          | % molar | Găsit                           | Calculat        |             |
|                                    |         |                                 | Ecuația [2-660] | Ec. [2-674] |
| 1.                                 | 2       | 3                               | 4               | 5           |
| I. Stiren                          | 31,24   | 43,4                            | 44,3            | 44,3        |
| Metacrilat de metil                | 31,12   | 39,4                            | 41,2            | 42,7        |
| Clorură de viniliden               | 37,64   | 17,2                            | 14,5            | 13,0        |
| II. Metacrilat de metil            | 35,10   | 50,8                            | 54,3            | 56,6        |
| Nitril acrilic                     | 28,24   | 28,3                            | 29,7            | 23,5        |
| Clorură de viniliden               | 36,66   | 20,9                            | 16,0            | 19,9        |
| III. Stiren                        | 34,03   | 52,8                            | 52,4            | 53,8        |
| Nitril acrilic                     | 34,49   | 36,7                            | 40,5            | 36,6        |
| Clorură de viniliden               | 31,48   | 10,5                            | 7,1             | 9,6         |
| IV a. Stiren                       | 35,92   | 44,7                            | 43,6            | 45,2        |
| Metacrilat de metil                | 36,03   | 26,1                            | 29,2            | 33,8        |
| Nitril acrilic                     | 28,05   | 29,2                            | 26,2            | 21,0        |
| IV b. Stiren                       | 53,23   | 52,6                            | 52,9            | 54,2        |
| Metacrilat de metil                | 26,51   | 20,2                            | 23,2            | 26,0        |
| Nitril acrilic                     | 20,26   | 27,2                            | 23,9            | 19,8        |
| IV c. Stiren                       | 28,32   | 38,4                            | 41,4            | 42,2        |
| Metacrilat de metil                | 28,24   | 23,0                            | 22,7            | 26,7        |
| Nitril acrilic                     | 43,44   | 38,6                            | 35,6            | 31,1        |
| IV d. Stiren                       | 27,76   | 36,4                            | 36,8            | 37,0        |
| Metacrilat de metil                | 52,06   | 40,6                            | 43,8            | 47,6        |
| Nitril acrilic                     | 20,28   | 23,0                            | 19,4            | 15,4        |
| V a. Stiren                        | 15,88   | 41,5                            | 40,4            | 40,2        |
| Metacrilat de metil                | 57,65   | 56,2                            | 58,0            | 58,23       |
| Clorură de vinil                   | 26,47   | 2,3                             | 1,6             | 1,5         |
| V b. Stiren                        | 51,05   | 72,1                            | 61,8            | 71,8        |
| Acrilat de metil                   | 20,59   | 26,1                            | 27,1            | 27,2        |
| Clorură de vinil                   | 28,36   | 1,8                             | 1,1             | 1,0         |
| VI a. Stiren                       | 20,03   | 50,9                            | 49,9            | 49,9        |
| Acrilat de metil                   | 59,95   | 48,4                            | 49,5            | 49,5        |
| Clorură de vinil                   | 20,02   | 0,7                             | 0,6             | 0,6         |
| VI b. Stiren                       | 20,00   | 55,2                            | 55,8            | 55,8        |
| Nitril acrilic                     | 20,002  | 40,3                            | 41,3            | 41,4        |
| Clorură de vinil                   | 60,00   | 4,5                             | 2,9             | 2,8         |
| VII a. Nitril acrilic              | 90,00   | 71,1                            | 66,1            | 66,1        |
| Acrilat de metil                   | 5,00    | 8,9                             | 5,6             | 5,6         |
| 2-vinilpiridină                    | 5,00    | 20,0                            | 28,3            | 28,3        |
| VII b. Nitril acrilic              | 80,00   | 58,3                            | 51,3            | 51,3        |
| Acrilat de metil                   | 10,00   | 11,0                            | 9,0             | 9,0         |
| 2-vinilpiridină                    | 10,00   | 30,7                            | 39,7            | 39,7        |
| VII c. Nitril acrilic              | 70,00   | 47,5                            | 36,2            | 36,2        |
| Acrilat de metil                   | 15,00   | 10,7                            | 12,7            | 12,8        |
| 2-vinilpiridină                    | 15,00   | 41,8                            | 51,1            | 51,0        |
| VII d. Nitril acrilic              | 50,00   | 48,4                            | 30,3            | 30,3        |
| Acrilat de metil                   | 30,00   | 12,9                            | 20,6            | 20,6        |
| 2-vinilpiridină                    | 20,50   | 38,7                            | 49,1            | 49,1        |
| VIII. Stiren                       | 33,33   | 50,7                            | 54,6            | 47,9        |
| 2-etilhexilacrilat                 | 33,33   | 25,0                            | 24,0            | 24,1        |
| Glicidilacrilat                    | 33,33   | 24,3                            | 21,4            | 28,0        |



rație între compozițiile terpolimerilor, calculate prin ecuațiile [2-670], [2-690] și [2-692] și valorile experimentale.

Compozițiile calculate cu ecuațiile simplificate arată o bună concordanță cu valorile experimentale, precum și cu cele date de ecuația [2-670], stabilită de *Alfrey-Goldfinger*.

În alte cazuri [727, 728], în care concordanța dintre valorile experimentale și cele date utilizând ecuația [2-670] nu este mulțumitoare, nici aplicarea ecuațiilor simplificate nu este satisfăcătoare. *G. E. Ham* [725, 728] arată că ecuațiile simplificate sînt riguros aplicabile în calculul raporturilor probabile ale reactivității mai ales atunci cînd acestea ating valori extreme.

În cazul concentrațiilor echimoleculare ecuația [2-686], devine:

$$\left( \frac{r_{13}}{r_{13} + r_{12} \cdot r_{13} + r_{12}} \right) \left( \frac{r_{21}}{r_{21} + r_{23} \cdot r_{21} + r_{23}} \right) \left( \frac{r_{32}}{r_{32} + r_{31} \cdot r_{32} + r_{31}} \right) = \\ = \left( \frac{r_{12}}{r_{12} + r_{12} \cdot r_{13} + r_{13}} \right) \left( \frac{r_{31}}{r_{31} + r_{31} \cdot r_{32} + r_{32}} \right) \left( \frac{r_{23}}{r_{23} + r_{23} \cdot r_{21} + r_{21}} \right)$$

din care ecuația [2-685] se obține ușor. Ulterior *G. E. Ham* [725, 729] a observat că pentru cele mai multe sisteme terpolimere produsul probabilităților  $P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31}$  și  $P_{21} \cdot P_{13} \cdot P_{32}$  prezintă una pînă la două valori unice. Dacă cei trei monomeri dau efecte de conjugare ca în cazul acrilatilor, metacrilatilor, acidului acrilic, nitrilului acrilic, metacrilonitrilului, stirenilor clorurii de viniliden, fumaratilor, produsul probabilităților este aproximativ 0,037. Deci la concentrații egale ale monomerilor egali ca reactivitate, produsul acestora din urmă, în raport cu diferiți radicali ar trebui să fie:  $(1/3) \cdot (1/3)(1/3) = 0,037$ ; dacă una din probabilități depășește  $1/3$ , celelalte se modifică compensativ.

Dacă doi dintre cei trei monomeri aparțin grupei descrise, iar al treilea este mai slab conjugat (clorură de vinil, esteri vinilici, olefine, etc.) produsul probabilităților e aproximativ 0,006. Este evident că prin cunoașterea produsului probabilităților apare posibilitatea prezicerii raporturilor relative ale reactivităților, pentru o mare varietate de monomeri.

*G. E. Ham* [729] și *F. R. Mayo* [730] au observat ulterior că relațiile [2-685] și [2-686] sînt în bună concordanță cu schema  $Q-e$ . Din ecuația [2-679] se obține:

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad [2-693]$$

$$r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}} = \frac{Q_2}{Q_3} \exp \{-e_2(e_2 - e_3)\} \quad [2-694]$$

$$r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}} = \frac{Q_3}{Q_1} \exp \{-e_3(e_3 - e_1)\} \quad [2-695]$$

$$r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{32} = \exp(-e_1^2 - e_2^2 - e_3^2 + e_1 e_2 + e_1 e_3 + e_2 e_3) \text{ și analog}$$

$$r_{21} \cdot r_{13} \cdot r_{32} = \exp(-e_1^2 - e_2^2 - e_3^2 + e_1 e_2 + e_1 e_3 + e_2 e_3)$$

urmează că:

$$r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{31} = r_{31} \cdot r_{13} \cdot r_{23}$$



T. Y. Van der Hanw [731] dă o explicație pentru valoarea 0,037 găsită de G. E. Ham pentru produsul probabilităților, în cazul monomerilor conjugați sau mai slab conjugați. Pentru concentrații echimoleculare ale monomerilor, produsul ia forma:

$$P_{12} \cdot P_{23} P_{31} = \left( \frac{r_{12}}{r_{12} + r_{12} \cdot r_{13} + r_{13}} \right) \left( \frac{r_{23}}{r_{23} + r_{23} \cdot r_{21} + r_{21}} \right) \left( \frac{r_{31}}{r_{31} + r_{31} \cdot r_{32} + r_{32}} \right) \quad [2-696]$$

Pentru monomeri de egală electronegativitate ecuația [2-679], se reduce la:  $r_{12} = \frac{Q_1}{Q_2}$  și valori analoge pentru alte raporturi de reactivitate.

Substituind în [2-696] rezultă:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31} = \frac{1}{\left( \frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{Q_1}{Q_3} + \frac{Q_1}{Q_3} \right) \left( \frac{Q_2}{Q_3} + \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{Q_2}{Q_3} + \frac{Q_2}{Q_1} \right) \left( \frac{Q_3}{Q_1} + \frac{Q_3}{Q_1} \cdot \frac{Q_3}{Q_2} + \frac{Q_3}{Q_2} \right)}$$

Dacă  $\frac{Q_2}{Q_1} = a$  și  $\frac{Q_3}{Q_1} = b$ , relația devine:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31} = \frac{ab}{(1 + a + b)^3}$$

Această funcție prezintă un maxim pentru  $a = b = 1$ , a cărei valoare este  $1/27 = 0,037$ . Pentru alte valori ale lui  $a$  sau  $b$  se obțin maxime cu valori mai mici.

Valabilitatea ecuației [2-685] a fost amănunțit discutată de către F. R. Mayo [732], care subliniază că cei doi membri diferă de fapt în mare măsură, și după părerea sa ecuația trebuie pusă sub forma:

$$\frac{r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{31}}{r_{21} \cdot r_{13} \cdot r_{32}} = H \quad [2-697]$$

unde  $H = 1$  numai atunci când datele experimentale și calculate coincid perfect. Această ecuație este încă mult discutată și probabil noi cercetări vor hotărî concluzia definitivă. În tabela 120 se prezintă date bine documentate, care dovedesc valabilitatea ecuației [2-685] pentru ultimele patru triade de monomeri. Pentru primele patru triade concordanța este acceptabilă dacă se iau în discuție limitele erorilor admisibile.

**Ecuațiile simplificate ale copolimerizării pentru sisteme multicomponente.**

Relații simplificate, cu totul similare ecuațiilor [2-684], [2-690] și [2-692] pot fi ușor deduse pentru copolimerizarea decurgând în sisteme cu mai mult de trei monomeri [719]. În acest caz starea staționară se exprimă prin:

$$k_{ij}[M_i][M_j] = k_{ji}[M_j][M_i] \quad [2-698]$$

pentru toate cazurile posibile de monomeri.



Tabela 120

Compararea valorilor  $r_{12}$   $r_{23}$   $r_{01}$  și  $r_{21}$   $r_{13}$   $r_{02}$  [710]

| Monomerul  | $r_{12}$ $r_{23}$ $r_{01}$  | $r_{21}$ $r_{13}$ $r_{02}$  |
|--|---|---|
| Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Clorură de viniliden<br>Metacrilat de metil<br>Nitril acrilic<br>Clorură de viniliden<br>Stiren<br>Metacrilat de metil<br>Clorură de viniliden<br>Stiren<br>Acrilat de metil<br>Clorură de vinil<br>Stiren<br>Nitril acrilic<br>Clorură de vinil<br>Nitril acrilic<br>Acrilat de metil<br>2-vinilpiridină<br>Stiren<br>2-etilhexilacrilat<br>Glicidil acrilat | <br><br><br>0,262±0,053<br><br><br>0,052±0,020<br><br><br>0,024±0,024<br><br><br>0,586<br><br><br>0,102<br><br><br>0,282<br>0,223 | <br><br><br>0,140±0,076<br><br><br>0,030±0,031<br><br><br>0,031±0,016<br><br><br>0,581<br><br><br>0,104<br><br><br>0,284<br>0,229 |

Prin aceeași metodă, prin care s-a dedus și ecuația [2-684] rezultă:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] \dots d[M_n] &= [m_1] : [m_2] : \dots : [m_n] = \\ &= [M_1] \left\{ (M_1) + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \dots + \frac{[M_n]}{r_{1n}} \right\} : \\ &: [M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} + \dots + \frac{[M_r]}{r_{2n}} \right\} : \quad [2-699] \\ &\dots \dots \dots \\ &: [M_n] \frac{r_{n1}}{r_{1n}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{n1}} + \frac{[M_2]}{r_{n2}} + \dots + \frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} + [M_n] \right\} \end{aligned}$$

Aceste ecuații sînt mai simple ca cele ale lui Walling-Briggs și nu implică rezolvarea de determinanți.  
În tabela 121, compoziția experimentală a polimerului cu patru componente obținut de Walling-Briggs [719] este comparată cu cea calculată cu ajutorul ecuației [2-675] și cu ecuația [2-698] simplificată.  
Corespunzător ecuației [2-685] în cazul sistemului conținînd *n* monomeri, este valabilă o relație de tipul:

$$r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{34} \dots r_{n-1} \cdot r_{n1} = r_{1n} \cdot r_{n,n-1} \dots r_{43} \cdot r_{32} \cdot r_{21} \quad [2-700]$$



Tabela 121

Compararea valorilor experimentale ale compoziției tetramerului stiren-metaacrilat de metil-nitril acrilic-clorură de viniliden și cele calculate prin ecuațiile [2-665] și cele simplificate [2-688] [719]

| Compoziția amestecului de monomeri |         | Compoziția copolimerului % molar |             |             |
|------------------------------------|---------|----------------------------------|-------------|-------------|
|                                    |         | Calculat                         |             |             |
| Monomerul                          | % molar | Găsit                            | Ec. [2-665] | Ec. [2-688] |
| Stiren                             | 25,21   | 40,7                             | 41,0        | 41,0        |
| Metacrilat de metil                | 25,48   | 25,5                             | 27,3        | 29,3        |
| Nitril acrilic                     | 25,40   | 25,8                             | 24,8        | 22,8        |
| Clorură de viniliden               | 23,91   | 8,0                              | 6,9         | 6,9         |

Dacă terpolimerizarea se caracterizează doar printr-o singură relație de tipul [2-685], în polimerizarea multicomponentă apar  $\frac{(n-1)}{2}!$  ecuații. De fapt, dacă se pleacă de la un monomer  $M_1$ , toți ceilalți îl pot urma în  $(n-1)!$  moduri, la care corespund  $(n-1)!$  produse ale raporturilor reactivităților printre care există  $\frac{(n-1)}{2}!$  relații de tipul [2-699] [719].

Din tabela 122 rezultă că ecuația [2-699] este bine verificată în cazul sistemului tetracomponent discutat în tabela 121.

Tabela 122

Produsele raporturilor de reactivitate pentru sistemul tetracomponent stiren (1) — metaacrilat de metil (2) — nitril acrilic (3) — clorură de viniliden (4) [719]

|   |   |
|---|---|
| $r_{12} r_{23} r_{34} r_{41} = 0,076 \pm 0,030$<br>$r_{13} r_{32} r_{24} r_{41} = 0,022 \pm 0,014$<br>$r_{12} r_{24} r_{43} r_{31} = 0,019 \pm 0,019$ | $r_{14} r_{43} r_{32} r_{21} = 0,055 \pm 0,030$<br>$r_{14} r_{42} r_{23} r_{31} = 0,023 \pm 0,023$<br>$r_{13} r_{34} r_{42} r_{21} = 0,045 \pm 0,012$ |
|---|---|

G. E. Ham [729] arată că în cazul copolimerizării a patru monomeri, ecuația corespunzătoare ecuației [2-686] este:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{34} \cdot P_{41} = P_{14} \cdot P_{43} \cdot P_{32} \cdot P_{21} \quad [2-701]$$

unde spre exemplu:

$$\begin{aligned}
 P_{12} &= \frac{k_{12}[M_1][M_2]}{k_{11}[M_1][M_1] + k_{12}[M_1][M_2] + k_{13}[M_1][M_3] + k_{14}[M_1][M_4]} = \\
 &= \frac{[M_2]/r_{12}}{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} + \frac{[M_4]}{r_{14}}} \quad [2-702]
 \end{aligned}$$



În formularea lui G. E. Ham, ecuațiile simplificate [2-698] iau forma:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} \quad [2-703]$$

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{P_{31}}{P_{13}} \quad [2-704]$$

și în genere [730, 734]:

$$\frac{[m_1]}{[m_j]} = P_{j1}/P_{1j} \quad [2-705]$$

Pot fi scrise de asemenea relații similare ecuației [2-699], dar conținând  $n-1$ ,  $n-2$ , etc. factori.

Van der Hanw [731] arată că numărul de relații independente de tipul [2-699], conținând 3 factori este dat de:

$$\sum_{n=3}^{\infty} \frac{n!}{3!(n-3)!}$$

numărul de combinații posibile variază între 3 și  $n$ .

### Cazuri speciale

Unul sau mai mulți monomeri sînt caracterizați prin viteze foarte mici de autopropagare. T. Alfrey și G. Goldfinger [734] au arătat că ecuațiile [2-670] nu sînt aplicabile, atunci cînd sistemele supuse copolimerizării conțin una sau mai multe componente incapabile de homopolimerizare, ce nu pot adăuna la o catenă în creștere (diethylmaleat, anhidridă maleică, acid crotonic, diclor etenă simetrică, etc.). Dacă monomerul  $M_i$  este de acest tip,  $k_{ii} = 0$  și toate valorile  $r_{ij} = 0$ . Pentru cazul terpolimerizării pot fi găsite următoarele situații [734]:

1) Monomerul  $M_3$  nu homopolimerizează ( $k_{33} = 0$ ), dar poate copolimeriza cu  $M_1$  și  $M_2$  ( $k_{31} \neq 0$ ,  $k_{32} \neq 0$ ). În locul ecuației [2-670] apar:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = \\ &= [M_1] \left\{ R \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &: [M_2] \left\{ R \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &: [M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13} \cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12} \cdot r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13} \cdot r_{23}} \right\} \{ R[M_1] + [M_2] \} \end{aligned} \quad [2-706]$$

unde  $R = \frac{k_{31}}{k_{32}}$

$r_{12}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{13}$  și  $r_{23}$  sînt cunoscute din datele copolimerizării binare. Un singur experiment de terpolimerizare îl determină pe  $R$ .



2)  $M_2$  și  $M_3$  nu homopolimerizează ( $k_{22} = k_{33} = r_{21} = r_{23} = r_{31} = r_{32} = 0$ ), dar ambii pot copolimeriza cu  $M_1$ . În locul ecuației [2-670], se obține:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = \\ &= [M_1] \{R_2 R_3 [M_1] + R_2 [M_2] + R_3 [M_3]\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &: [M_2] \left\{ R_2 \frac{[M_1]}{r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} \{R_3 [M_1] + [M_2]\} \end{aligned} \quad [2-707]$$

unde  $R_2 = k_{21}/k_{23}$  și  $R_3 = k_{31}/k_{32}$ ;  $r_{12}$  și  $r_{13}$  se cunosc din studiul copolimerizării binare;  $R_2$  și  $R_3$  rezultă din cel puțin o experiență de terpolimerizare.

3)  $M_2$  și  $M_3$  nu homopolimerizează și nici nu copolimerizează reciproc ( $k_{22} = k_{33} = k_{23} = k_{32} = 0$ ). Ecuația [2-670] devine:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = \\ &= \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : [M_2] : [M_3] \end{aligned} \quad [2-708]$$

În acest caz experiențele copolimerizării binare sînt suficiente pentru determinarea rapoartelor necesare și nu se impun studii de terpolimerizare.

Ulterior C. Walling, D. Seymour și K. B. Wolfstirn [735] discută terpolimerizarea anhidridei maleice cu  $\alpha$  — metilstiren și un  $\alpha$  — metilstiren substituit în nucleu, cînd sînt admise doar reacțiile de adiție ale anhidridei maleice la  $\alpha$  — metilstiren, sau la derivatul său substituit și invers. Cinci reacții de adiție dintre cele posibile se caracterizează prin viteze neglijabile. În lanțurile copolimerului, anhidrida maleică alternează cu unul sau celălalt dintre  $\alpha$  — metilstireni. Raportul concentrațiilor molare ale celor doi derivați stirenici este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{k_{31}[M_1]}{k_{32}[M_2]} \quad [2-709]$$

unde  $M_3$  este anhidrida maleică. Prin integrarea ecuației [2-709] se obține:

$$\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} = \frac{k_{31}}{k_{32}} \log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} \quad [2-710]$$

unde indicele zero indică concentrațiile inițiale. Raportul  $k_{31}/k_{32}$  reprezentînd raportul dintre reactivitățile relative față de radicalul anhidridei maleice, poate fi ușor determinat. În tabela 123 se prezintă date comparative privind reactivitatea unei serii de  $\alpha$  — metilstireni substituiți în nucleu în raport cu  $\alpha$  — metilstirenul nesubstituit a cărui reactivitate se consideră egală cu unitatea.

Aplicînd ecuațiile simplificate ale terpolimerizării formulate de G. E. Ham [736] la cazurile cînd unul sau doi dintre monomeri se caracterizează prin viteze de autopropagare foarte mici rezultă:  $k_{31} = r_{31} = r_{32} = 0$ , iar produsul probabilităților  $P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31}$  și  $P_{13} \cdot P_{32} \cdot P_{12}$  devine nedeterminat, dacă 3 este componenta cu viteza de autopropagare mică.



Tabela 123

Reactivitățile relative ale  $\alpha$ -metilstirenurilor substituiți față de radicalul anhidridei maleice [736]

| Substituientul                             | Reactivitatea relativă |
|--|------------------------|
| —  | 1                      |
| <i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 300                    |
| <i>p</i> -OCH <sub>3</sub>                 | 18,5 ± 4               |
| <i>p</i> -CH <sub>3</sub>                  | 1,72 ± 0,12            |
| <i>p</i> -F                                | 0,72 ± 0,10            |
| <i>p</i> -Cl                               | 0,79 ± 0,02            |
| <i>p</i> -Br                               | 0,73 ± 0,15            |
| <i>m</i> -Br                               | 0,96 ± 0,14            |
| <i>p</i> -CN                               | 0,96 ± 0,57            |

Prima ecuație [2-690] rămîne nemodificată căci raportul  $[m_1]/[m_2]$  nu depinde de adăția lui 3. Ecuația [2-692] însă se reduce la:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]R \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}} ([M_1]R + [M_2])} \text{ unde } R = k_{31}/k_{32} = r_{32}/r_{31} \quad [2-711]$$

Cînd  $k_{22} = k_{33} = 0$ :

$$\frac{[m_2]}{[m_3]} = \frac{[M_1]R_1 \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}} ([M_1]R_1 + [M_3])} \quad [2-712]$$

unde  $R_1 = k_{21}/k_{23}$  ca și în [2-707]. Ecuația [2-692] ia formă similară ecuației [2-711]:

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{[M_1]R_2 \left( [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}} ([M_1]R_2 + [M_3])} \quad [2-713]$$

unde  $R_2 = k_{31}/k_{32}$ .

Dacă  $r_{12}$  și  $r_{13}$  sînt cunoscute, o singură terpolimerizare permite determinarea lui  $R_1$  și  $R_2$ . Cînd  $[M_3]$  are o valoare a vitezei de propagare tinzînd către zero, deci  $k_{33} = r_{31} = r_{32} = 0$ , raportul  $k_{32}/k_{31}$  poate fi determinat. În aceste condiții ecuația [2-685] poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{k_{32}}{k_{31}} = \frac{r_{12} \cdot r_{21}}{r_{13} \cdot r_{31}} \quad [2-714]$$



Ecuația [2-714] permite determinarea reactivității diferiților monomeri în raport cu un radical aparținând unui monomer incapabil de homopolimerizare, ce poate fi comparată cu cea a unui monomer de referință. Raportul  $k_{32}/k_{31}$  mai poate fi determinat din valorile  $Q$  și  $e$  [737].

Relația de bază [2-679], a schemei  $Q-e$ , dă:

$$\frac{k_{32}}{k_{31}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp \{-e_3(e_2 - e_1)\} \quad [2-715]$$

Dacă  $k_{33} = 0$ , raportul  $k_{32}/k_{31}$  rezultă din ecuația [2-714] pentru o anumită triadă de monomeri,  $e_3$  — se determină din [2-715] presupunând că  $Q_1$ ,  $Q_2$  și  $e_2$  sînt cunoscute. Odată  $e_3$  cunoscut, raportul  $k_{32}/k_{31}$  poate fi calculat pentru orice triadă. Valoarea lui  $Q_3$  nu este necesară pentru acest calcul; ea poate fi totuși dedusă folosind relația:

$$r_{13} = \frac{Q_1}{Q_3} \exp [-e_1(e_1 - e_3)]$$

**Integrarea ecuațiilor copolimerizării multicomponente.** Ecuațiile copolimerizării, discutate mai sus dau posibilitatea evaluării compoziției inițiale a copolimerului. Când însă gradul de conversie este mare, integrarea ecuațiilor obținute devine necesară. C. Walling și E. R. Briggs [719] propun o formă aproximativă, bazată pe dezvoltarea unei serii.

Dacă  $x_1 = \ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0}$ ;  $x_2 = \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}$ ;  $x_3 = \ln \frac{[M_3]}{[M_3]_0}$ , etc. în care indicele zero arată concentrația inițială, atunci:

$$[M_1] = [M_1]_0 e^{-x_1}; [M_2] = [M_2]_0 e^{-x_2}; [M_3] = [M_3]_0 e^{-x_3}, \text{ etc. și}$$

$$dx_1 = \frac{d[M_1]}{[M_1]}; dx_2 = \frac{d[M_2]}{[M_2]}; dx_3 = \frac{d[M_3]}{[M_3]}, \text{ etc.}$$

Înlocuind aceste cantități în ecuația [2-675] și multiplicînd numitorii prin:  $e^{x_1+x_2+\dots+x_n}$ , se obține:

$$\begin{aligned} & \frac{dx_1}{D_1^* \left( [M_1]_0 + \frac{[M_2]_0}{r_{12}} e^{x_1-x_2} + \frac{[M_3]_0}{r_{13}} e^{x_1-x_3} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{1n}} e^{x_1-x_n} \right)} = \\ & = \frac{dx_3}{D_2^* \left( \frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_1-x_1} + [M_2]_0 + \frac{[M_3]_0}{r_{23}} e^{x_1-x_3} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{2n}} e^{x_1-x_n} \right)} \quad [2-716] \\ & = \dots = \\ & = \frac{dx_n}{D_n^* \left( \frac{[M_1]_0}{r_{n1}} e^{x_n-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{n2}} e^{x_n-x_2} + \dots + \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n-1,n}} e^{x_n-x_{n-1}} + [M_n]_0 \right)} \end{aligned}$$



în care determinanții  $D$ , au valori de forma:

$$D_i = \begin{vmatrix} \frac{1}{r_{11}} & \frac{1}{r_{21}} & \dots & \frac{1}{r_{n1}} & \frac{1}{r_{n-1,1}} \\ \frac{[M_1]_0}{r_{12}} - \left( \frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_2-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{31}} e^{x_3-x_1} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n1}} e^{x_n-x_1} \right) & \frac{[M_2]_0}{r_{22}} & \dots & \frac{1}{r_{n-1,2}} \\ \frac{[M_1]_0}{r_{13}} - \left( \frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_2-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{31}} e^{x_3-x_1} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n1}} e^{x_n-x_1} \right) & \dots & \dots & \frac{1}{r_{n-1,3}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n,n-1}} - \left( \frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_{n-1}-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{31}} e^{x_{n-1}-x_2} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n-1,n}} e^{x_{n-1}-x_n} \right) \end{vmatrix}$$

Dacă se admite că  $x_1 = x_2$ , etc. sînt valori mici, atunci  $e^{x_1-x_2}$ , etc.  $\cong 1$ , iar ecuațiile [2-716] se pot integra:

$$\begin{aligned} & \frac{\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0}}{D_{1,0} \left( \frac{[M_1]_0}{r_{11}} + \frac{[M_2]_0}{r_{21}} + \frac{[M_3]_0}{r_{31}} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n1}} \right)} = \\ & = \frac{\ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}}{D_{2,0} \left( \frac{[M_1]_0}{r_{21}} + \frac{[M_2]_0}{r_{22}} + \frac{[M_3]_0}{r_{32}} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n2}} \right)} = \dots = \\ & = \frac{\ln \frac{[M_n]}{[M_n]_0}}{D_{n,0} \left( \frac{[M_1]_0}{r_{n1}} + \frac{[M_2]_0}{r_{n2}} + \frac{[M_3]_0}{r_{n3}} + \dots + \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n,n-1}} + \frac{[M_n]_0}{r_{nn}} \right)} = \end{aligned} \quad [2-717]$$

unde  $D_{1,0} = D_1$ , etc. Ecuația [2-717] permite calculul exact al compoziției copolimerului la începutul și sfîrșitul reacției. Pentru stadiile intermediare precizia calculului depinde de cît de mici sînt diferențele  $x_1 - x_2 = \left( \ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} - \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \right)$ .

O altă metodă de calcul a fost propusă de J. Skeist [737].

Dacă sistemul conține  $m_0$  moli monomeri, fracțiile molare la începutul procesului fiind  $m_{1,0}, m_{2,0}, \dots, m_{n,0}$ , cele din copolimer  $m_{1,p}, m_{2,p}, \dots, m_{n,p}$ , dacă  $dm$  înseamnă moli de amestec ce copolimerizează, atunci cantitatea în moli



de monomer  $m_{1,p}$  este  $m_{1,p} \cdot dm$ . În amestecul rămas nepolimerizat, scăderea lui  $m_1$  în moli va fi:  $(m_0 - dm)(m_{1,0} - dm_1)$ , bilanțul pentru componenta  $m_1$  este:

$$m_0 \cdot m_{1,0} - (m_0 - dm)(m_{1,0} - dm_1) = m_{1,p} dm$$

$$m_{1,0} dm + m_0 dm_1 - dm dm_1 = m_{1,p} dm$$

$$m dm_1 = (m_{1,p} - m_{1,0}) dm$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{dm_1}{m_{1,p} - m_{1,0}}$$

prin integrare rezultă:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{m_{1,0}}^m \frac{dm_1}{m_{1,p} - m_{1,0}} \quad [2-718]$$

Aplicarea ecuației Walling—Briggs [2-675] dă compoziția inițială a copolimerului ( $m_{1,1}; m_{2,1}; m_{3,1} \dots m_{n,1}$ ) iar [2-718] — valorile  $dm_1, dm_2, \dots, dm_n$ . Scăzând corespunzător  $dm_1$  din  $m_{1,0}$ ,  $dm_2$  din  $m_{2,0} \dots \dots dm_n$  din  $m_{n,0}$ , rezultă:  $m_1 = m_{1,0} - dm_1; m_2 \dots m_n$  care servesc drept compoziții ale amestecului de plecare pentru o fază ulterioară de copolimerizare. Calculele se efectuează cu condiția ca  $dm_1$  să fie suficient de mic, în așa fel ca și  $m_{1,p} - m_{1,0}$  să se diferențieze doar în mică măsură.

O metodă similară, în care variația relativă a concentrației fiecărui monomer este evaluată ca o funcție a conversiei, a fost propusă de J. A. Seiner [739].

Conform ecuației Fordyce—Chapin—Ham [2-680] se poate scrie pentru  $m_1$ :

$$[m_1] = \frac{[M_1]Q_1 - \{[M_1]Q_1 \exp(-e_1^2) + [M_2]Q_2 \exp(-e_1 e_2) + \dots + [M_n]Q_n \exp(-e_1 e_n)\}}{[M_1]Q_1 \{[M_1]Q_1 \exp(-e_1^2) + [M_2]Q_2 \exp(-e_1 e_2) + \dots + [M_n]Q_n \exp(-e_1 e_n)\} + [M_2]Q_2 \{[M_1]Q_1 \exp(-e_1 e_2) + [M_2]Q_2 \exp(-e_2^2) + \dots + [M_n]Q_n \exp(-e_2 e_n)\} + \dots + [M_n]Q_n \{[M_1]Q_1 \exp(-e_1 e_n) + [M_2]Q_2 \exp(-e_2 e_n) + \dots + [M_n]Q_n \exp(-e_n^2)\}}$$

sau

$$[m_1] = \frac{[M_1]Q_1 \sum_{i=1}^n [M_i]Q_i \exp(-e_1 e_i)}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [M_i]Q_i [M_j]Q_j \exp(-e_i e_j)} \quad [2-720]$$

Spre a calcula fracția molară inițială instantanee a monomerului  $M_1$  în copolimer se impune rezolvarea ecuațiilor [2-719], [2-720], deci calculul a  $n$  numărători și  $n^2$  numitori. Pentru cunoașterea compoziției inițiale a copolimerului se impune calculul a  $(n-1)(n^2 + n)$  termeni. Atunci când



gradul de conversie este redus ( $\simeq 1\%$ ) compoziția copolimerului obținut poate fi considerată aceeași cu cea inițială. Pentru un anumit grad de conversie,  $\alpha$ , fracția molară  $m_1$  în amestecul de monomeri netransformați, este dată de:

$$m_1 = \frac{m_1^0 - c_1 \alpha}{1 - \alpha} \quad [2-721]$$

în care:  $m_1^0$  — fracția molară inițială a monomerului  $M_1$ , în faza de alimentare;  $c_1$  — fracția sa molară în copolimerul format, deci media aritmetică a diferitelor valori  $m_1$  corespunzând diferitelor valori. J. A. Seiner a realizat prin această metodă, calcule pentru sisteme formate din 2—6 componente utilizând un computer [739].

**Influența unității penultime asupra procesului de terpolimerizare.** Spre a stabili influența unității penultime asupra copolimerizării ternare, se iau în considerare 27 reacții de creștere. Din acest motiv tratarea cinetică este incomparabil mai complicată față de cea a copolimerizării binare, unde se iau în considerare, doar 8 ecuații distincte. Atunci când se manifestă efecte ale unităților penultime în terpolimerizare, raporturile reactivităților din ecuația Alfrey—Goldfinger [2-670] pot fi înlocuite prin:

1) Atunci când  $j > i$  în locul valorii  $r_{ij}$  apare expresia:

$$r'_{ij} = \frac{r_{ij} \frac{[M_i]}{[M_j]} + 1}{r'_{ij} \frac{[M_i]}{[M_j]} + 1} \quad \text{unde } r_{ij} = \frac{k_{iii}}{k_{ijj}} \text{ și } r'_{ij} = \frac{k_{jii}}{k_{jij}}$$

2) Dacă  $j$  este mai mic ca  $i$ ,  $r_{ij}$  trebuie să fie înlocuit cu:

$$\frac{r_{ij} + \frac{[M_i]}{[M_j]}}{r'_{ij} + \frac{[M_i]}{[M_j]}}$$

Problema tratării influenței unității penultime poate fi mult ușurată, dacă în locul ecuației Alfrey—Goldfinger se utilizează formulele simplificate [2-684], [2-690] și [2-692].

În unele cazuri de terpolimerizare, influența unității penultime se manifestă numai la una din cele trei combinații binare posibile. Dacă monomerii considerați sînt  $M_1, M_2, M_3$ , G. E. Ham [736] arată că ecuațiile simplificate amintite iau forma:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}} \left[ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{\frac{[M_3]}{r'_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1}}{r'_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1} \right]}{\frac{[M_2]}{r_{12}} \left( \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right)} \quad [2-722]$$



$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{\frac{\frac{[M_1]}{r'_{31} \left( r_{31} + \frac{[M_1]}{[M_3]} \right)}}{r'_{31} [M_1]/[M_3]} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{\frac{[M_2]}{r'_{13} \left( r_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1 \right)}}{r'_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1} \right\}}{\left\{ \frac{\frac{[M_3]}{r_{13} \left( r_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1 \right)}}{r'_{13} \frac{[M_1]}{[M_3]} + 1} \right\} \left\{ \frac{\frac{[M_1]}{r'_{31} \left( r_{31} + \frac{[M_1]}{[M_3]} \right)}}{r'_{31} + \frac{[M_1]}{[M_3]}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\}} \quad [2-723]$$

Același cercetător [736] dă câteva exemple în care ecuațiile [2-722] și [2-723] pot fi aplicate cu succes. Mai mult, el a atacat și problema *efectelor antipenultime* propunând modificările corespunzătoare pentru ecuațiile [2-670], [2-684], [2-690] și [2-692].

**Distribuția secvențelor în copolimerizarea ternară.** Distribuția secvențelor în copolimerii cu trei sau mai mulți monomeri a fost studiată de către T. Alfrey și G. Goldfinger [716] care au obținut o relație cu totul similară celei propuse pentru copolimerizarea binară [645]. Frația de secvențe corespunzând monomerului  $M_i$ , compusă din  $n$  unități, este dată de:

$$N_{i(m)} = \left( \frac{[M_i]}{\frac{[M_1]}{r_{i1}} + \frac{[M_2]}{r_{i2}} + \dots + [M_i] + \dots + \frac{[M_n]}{r_{in}}} \right)^{m-1} \times$$

$$\times \left( 1 - \frac{[M_i]}{\frac{[M_1]}{r_{i1}} + \frac{[M_2]}{r_{i2}} + \dots + [M_i] + \dots + \frac{[M_n]}{r_{in}}} \right) \quad [2-724]$$

J. A. Seiner [739] prezintă o expresie pentru evaluarea tendinței de concentrare a unui monomer într-o copolimerizare multicomponentă, proprie adității la o catenă în creștere ce se termină într-o unitate structurală identică cu a monomerului.

Ca măsură a gradului de alternare într-o copolimerizare multicomponentă poate fi luată fracția de legături ce desparte unități monomere diferite. Asemenea fracții de legături, ce despart monomeri de tip  $M_i$  și  $M_j$  se pot exprima prin:

$$f_{ij} = \frac{k_{ij}[M_i^*][M_j]}{\sum_{i,j=1}^n k_{ij}[M_i^*][M_j]} \quad [2-725]$$







unde spre exemplu :

$$\frac{D_1}{D} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} & \dots & \frac{1}{r_{n1}} \\ 1 & 1 & \frac{1}{r_{32}} & \dots & \frac{1}{r_{n,2}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \frac{1}{r_{2n}} & \frac{1}{r_{3n}} & \dots & 1 \\ 1 & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} & \dots & \frac{1}{r_{n1}} \\ \frac{1}{r_{12}} & 1 & \frac{1}{r_{32}} & \dots & \frac{1}{r_{n2}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{r_{1n}} & \frac{1}{r_{2n}} & \frac{1}{r_{3n}} & \dots & 1 \end{vmatrix} \quad [2-730]$$

Ecuațiile [2-729] au semnificație fizică numai atunci când toți determinanții au același semn. În cazul când ele sînt liniare, pentru orice alt grup de monomeri există cel mult o compoziție azeotropă (cu excepția situației când 2 sau mai mulți monomeri au aceeași reactivitate).

R. J. S l o c o m b e [740] a descris o metodă grafică pentru găsirea compozițiilor la care condițiile de formare ale azeotropului sînt aproape satisfăcute. El a observat că aceste compoziții sînt dispuse adesea foarte aproape de o linie ce leagă azeotropii binari, reprezentați pe un grafic triunghiular (Fig. 129).

A. I. T a r a s o v și c o l a b. [741] au arătat că pentru existența unui azeotrop condiția necesară și suficientă este ca  $P$ ,  $Q$  și  $R$  reprezentînd :

$$\begin{aligned} P &= \left(1 - \frac{1}{r_{13}}\right) \left(\frac{1}{r_{32}} - 1\right) - \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}}\right) \left(\frac{1}{r_{31}} - 1\right) \\ Q &= \left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{23}}\right) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}}\right) - \left(1 - \frac{1}{r_{23}}\right) \left(1 - \frac{1}{r_{13}}\right) \\ R &= \left(\frac{1}{r_{31}} - 1\right) \left(1 - \frac{1}{r_{23}}\right) - \left(\frac{1}{r_{32}} - 1\right) \left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{23}}\right) \end{aligned} \quad [2-731]$$

să aibă același semn și să difere de zero.



Compoziția amestecului inițial din care se formează un azeotrop este dată de:

$$\begin{aligned} [M_1] : [M_2] : [M_3] &= \\ &= R \left( \frac{Q}{r_{13}r_{32}} + \frac{P}{r_{12}r_{23}} + \frac{R}{r_{12}r_{13}} \right) : \\ &: P \left( \frac{P}{r_{21}r_{23}} + \frac{Q}{r_{23}r_{31}} + \frac{R}{r_{21}r_{13}} \right) : \\ &: Q \left( \frac{Q}{r_{31}r_{32}} + \frac{P}{r_{21}r_{32}} + \frac{R}{r_{12}r_{31}} \right) \\ &\quad [2-732] \end{aligned}$$

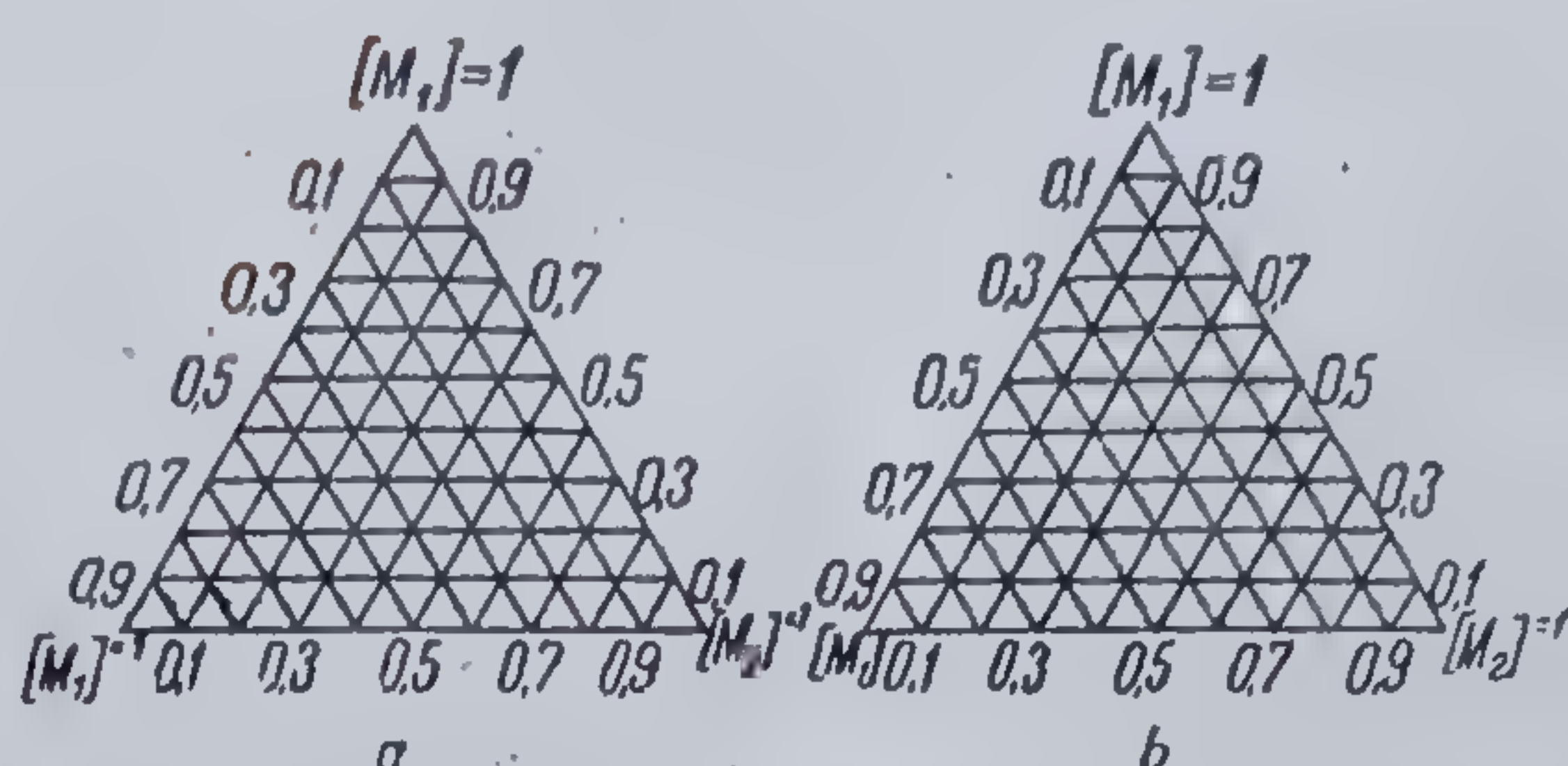


Fig. 129 Diagrama unui sistem ternar: a —  $[M_1]$  stiren;  $[M_2]$ -2,5 diclor stiren;  $[M_3]$  nitril acrilic; b —  $[M_1]$ -stiren,  $[M_2]$ -clorură de viniliden;  $[M_3]$ -dietilfumarat [741]

Într-o lucrare ulterioară A. I. Tarasov și colab. [742] apreciază că azeotropul este definit mai mult de o zonă azeotropă decât de un punct, discutînd cîteva cazuri în care rapoartele reactivității sînt mai mici sau mai mari ca unitatea.

G. E. Ham [743] a examinat ulterior azeotropii „parțiali” observați de R. J. Slocombe și folosind ecuațiile simplificate ale terpolimerizării, a arătat că atunci cînd  $\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$  se găsește relația:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{\frac{[M_3]}{[M_2]} \left( \frac{1}{r_{21}r_{13}} - \frac{1}{r_{12}r_{23}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \left( \frac{1}{r_{21}} - 1 \right)}{\frac{1}{r_{21}} \left( \frac{1}{r_{21}} - 1 \right)} \quad [2-733]$$

deci raportul  $[M_1]/[M_2]$ , „azeotropic” este o funcție liniară de  $[M_3]/[M_2]$ .

Tăietura  $\frac{1-r_{21}}{1-r_{12}}$  reprezintă compoziția azeotropică pentru copolimerizarea binară  $M_1 - M_2$ . Analog, raportul „azeotropic”  $\frac{[M_1]}{[M_3]}$  este o funcție liniară de  $\frac{[M_2]}{[M_3]}$ :

$$\frac{[M_1]}{[M_3]} = \frac{\frac{[M_2]}{[M_3]} \left( \frac{1}{r_{12}r_{31}} - \frac{1}{r_{13}r_{32}} \right) + \frac{1}{r_{13}} \left( \frac{1}{r_{31}} - 1 \right)}{\frac{1}{r_{31}} \left( \frac{1}{r_{13}} - 1 \right)} \quad [2-734]$$

iar tăietura  $\frac{1-r_{31}}{1-r_{13}}$  este azeotropul sistemului binar  $M_1 - M_3$ . Evident, pentru ca  $\frac{[M_1]}{[M_2]}$  și  $\frac{[M_1]}{[M_3]}$  să aibă o semnificație fizică ele trebuie să fie pozitive.



Condiția realizării unui azeotrop ternar este ca ecuațiile [2—733] și [2—734] să fie simultan satisfăcute. Concentrațiile relative ale monomerilor sînt cele care respectă ecuația [2—735]:

$$\begin{aligned}
 [M_1] : [M_2] : [M_3] &= \left( \frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}} - \frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}^2} + \frac{r_{21}}{r_{13}r_{23}} - \frac{r_{31}}{r_{13}} + \frac{r_{21}r_{31}}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{13}} \right) : \\
 &: \left( \frac{r_{12}r_{31}}{r_{13}} - \frac{r_{31}}{r_{13}} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{23}} + \frac{r_{21}}{r_{23}r_{13}} - \frac{r_{12}}{r_{13}^2} \right) : \\
 &: \left( \frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{r_{21}}{r_{23}} + r_{21} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{13}} \right)
 \end{aligned} \quad [2-735]$$

Desigur, pentru a avea o semnificație fizică, cantitățile din paranteze trebuie să fie diferite de zero și de același semn.

### 2.6.2. Structura și capacitatea de reacție a monomerilor și radicalilor în copolimerizare

Importanța structurii monomerului în definirea vitezei relative a reacțiilor de homopolimerizare a monomerilor nesaturați a fost deja discutată în paragraful 2.4.2.

Pentru determinarea capacității de reacție a diferiților monomeri este utilă urmărirea interacțiunii lor în raport cu un anumit radical; astfel apare posibilitatea dispunerii monomerilor într-o serie în raport cu radicalul etalon. D. G. L. J a m e s și D. M a c - C a l l u m [744] au comparat vitezele de adiție la radicalul etil a diferiților monomeri vinilici. Astfel, s-a arătat că stirenul reacționează incomparabil mai rapid decât acetatul de vinil sau heptena-1, datorită energiei de activare a adiției, mult mai mici (tabela 124).

Tabela 124

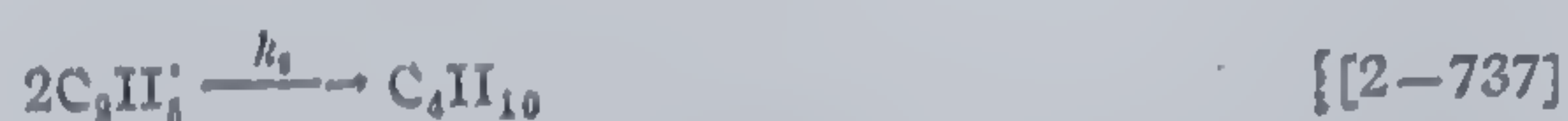
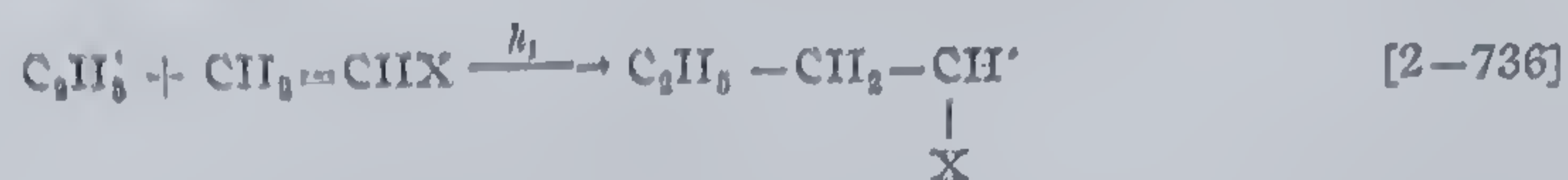
Adiția la radicalul etil a monomerilor vinilici [153]

| Monomerul       | $E_1^{-1/2} E_2$<br>Kcal/mol. | $13 + \lg (A_1/A_2^{1/2})$ |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|
| Stiren          | $4,0 \pm 0,6$                 | $4,9 \pm 0,3$              |
| Acetat de vinil | $6,8 \pm 0,4$                 | $5,3 \pm 0,3$              |
| Heptenă-1       | $7,0 \pm 0,2$                 | $5,2 \pm 0,1$              |

Absența unor diferențe importante în valoarea factorului preexponențial este o dovadă că influențele sterice asupra reacției de adiție a celor trei compuși (stiren, acetat de vinil, heptenă-1) sînt comparabile. Energiile mai mici de activare ale adiției sînt explicabile printr-un plus în stabilitatea la rezonanță a compusului de adiție radical-monomer.



În studiul amintit radicalii etil au fost generați prin fotoliza dietilcetonei, fiind examinate două reacții:



comparate în baza raportului  $k_1/k_2^{1/2}$ , dat de:

$$k_1/k_2^{1/2} = [v_{\text{CO}} - (v_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot} + v_{\text{C}_4\text{H}_{10}})]/[M][v_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot}] \quad [2-738]$$

unde  $v$  — viteza formării produsului respectiv în  $\text{mol/s}\cdot\text{cm}^3$ , iar  $[M]$  concentrația monomerului.

Studiile de homo- și mai ales de copolimerizare oferă posibilități neobișnuite pentru compararea reactivității radicalului față de o serie de monomeri. F. R. Mayo [745] a tabelat constantele vitezei de ordinul al doilea pentru aditia radicalilor la o serie de monomeri, la temperatura de  $60^\circ$  (tabela 125). Astfel, pentru aditia stirenului la radicalul aceluiași monomer, viteza de polimerizare în  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{s}^{-1}$  este:

$$-\frac{d[M]}{dt} = 145 [M'] [M] \quad [2-739]$$

Tabela 125

Constantele vitezelor de ordinul al doilea pentru aditia radicalilor la diferiți monomeri, la temperatura de  $60^\circ\text{C}$  [746]

| Monomeri            | Radicali  |  |   |  |
|---------------------|---|--|---|--|
|                     | $\Phi^*$<br>$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\cdot$ | $\text{COOCH}_3$<br>$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\cdot$ | $\text{COOCH}_3$<br>$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\cdot$ | $\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$<br>$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\cdot \quad \text{O}=\text{C}$ |
| Stiren              | 145   | 1520   | 11500   | $\approx 200.000$  |
| Metacrilat de metil | 278   | 705  |   | $\approx 140.000$  |
| Acrilat de metil    | 194   |  | 2090  | 11.500   |
| Acetat de vinil     | 3   | 35   | 230   | 2.300  |

\*  $\Phi$  = fenil

Din tabela 125 se observă că în raport cu radicalii discutați stirenul este de 50—100 ori mai reactiv ca acetatul de vinil.

În baza datelor din literatura de specialitate se poate formula o regulă generală și anume: monomerii, caracterizați prin stabilitate de rezonanță, mică, furnizează macroradicali cu stabilitate redusă și reactivitate mare în raport cu monomerii și invers monomerii ce prezintă înaltă stabilitate de rezonanță dau macroradicali puțin activi în raport cu monomerii.



Capacitatea de reacție relativă a monomerilor (1)  $\left(\frac{1}{r_1}\right)$  la 60°C [466]

| Monomerul             | Radicalul |        |                 |                  |           |                     |                      |                  |                     |                |               |                |                   |
|-----------------------|-----------|--------|-----------------|------------------|-----------|---------------------|----------------------|------------------|---------------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|
|                       | Butadien  | Stiren | Acetat de vinil | Clorură de vinil | Cloropren | Metacrilat de metil | Clorură de viniliden | Acrilat de metil | Metacrilat de metil | Nitril acrilic | Acimetacrilic | Dietil fumarat | Anhidridă maleică |
| 1                     | 2         | 3      | 4               | 5                | 6         | 7                   | 8                    | 9                | 10                  | 11             | 12            | 13             | 14                |
| Cloropren             | 16        | 19     | —               | —                | 1,0       | 12                  | —                    | 12               | —                   | 22             | —             | 40             | —                 |
| Butadien              | 1,0       | 1,3    | —               | —                | 0,3       | 4,0                 | 20                   | 20               | 25                  | 20             | —             | —              | —                 |
| $\alpha$ -Metilstiren | —         | —      | —               | —                | —         | 2,0                 | —                    | —                | 17                  | 17             | —             | —              | —                 |
| Stiren                | 0,7       | 1,0    | 50              | 30               | 0,12      | 2,2                 | 12                   | 5,5              | 6                   | 20             | 1,4           | 14             | 100               |
| Metacrilat de metil   | 1,3       | 1,9    | 70              | —                | 0,10      | 1,0                 | 4                    | —                | 1,5                 | 5,5            | —             | —              | 50                |
| Metacrilonitril       | 2,8       | 4      | 50              | —                | —         | 1,5                 | —                    | —                | 1,0                 | —              | —             | —              | —                 |
| Acid metacrilic       | —         | 6,7    | —               | —                | —         | —                   | 6,7                  | —                | —                   | 1,0            | —             | —              | —                 |
| Nitril acrilic        | 3         | 2,4    | 18              | 15               | 0,19      | 0,74                | 2,7                  | —                | —                   | 1,0            | —             | —              | —                 |
| Acrilat de metil      | 1,3       | 1,3    | 5               | 12               | 9,09      | —                   | 1,0                  | 1,0              | —                   | —              | —             | —              | 50                |
| Clorură de viniliden  | 0,5       | 0,54   | 30              | 5                | —         | 0,4                 | 1,0                  | 1,2              | —                   | 1,1            | 0,33          | 22             | —                 |
| Izobutenă             | —         | —      | —               | 0,5              | —         | —                   | 0,7                  | 1,18             | —                   | —              | —             | —              | —                 |
| Clorură de vinil      | —         | 0,05   | 3,5             | 1,0              | —         | 0,07                | 0,5                  | 0,11             | —                   | 0,30           | —             | 2,1            | 120               |
| Clorură de alil       | —         | 0,03   | 1,4             | —                | —         | 0,02                | 0,26                 | —                | —                   | 0,33           | —             | —              | —                 |
| Acetat de vinil       | —         | 0,02   | 1,0             | 0,5              | —         | 0,05                | 0,25                 | 0,11             | 0,08                | 0,2            | —             | 2,3            | 300               |
| Acetat de alil        | —         | 0,01   | 1,7             | 0,9              | —         | 0,04                | 0,17                 | 0,2              | —                   | —              | —             | —              | —                 |
| Éter viniletic        | —         | 0,01   | 0,3             | —                | —         | —                   | 0,3                  | 0,3              | —                   | 0,2            | —             | —              | —                 |
| Anhidridă maleică     | —         | 20     | 18              | 3,5              | —         | 0,15                | 0,1                  | 0,36             | —                   | 0,16           | —             | —              | 1,00              |
| Dietil fumarat        | —         | 3,3    | 90              | 8                | 0,15      | —                   | 0,08                 | —                | —                   | 0,12           | —             | 1,0            | —                 |
| Dietil maleat         | —         | 0,17   | 6               | 1,3              | —         | 0,05                | 0,025                | —                | —                   | 0,08           | —             | —              | —                 |



Prin cercetarea copolimerizării unui monomer  $M$  cu monomerii  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , etc. se pot constitui serii ale capacităților de reacție ale acestora în raport cu radicalul  $M^\cdot$ . Analog se pot obține serii în raport cu un alt radical, care conform teoriei capacității de reacție ideale trebuie să coincidă.

Ca măsură a capacității de reacție se poate lua valoarea  $r_1 = k_{211}/k_{212} = k_{11}/k_{12}$  care arată de câte ori capacitatea de reacție a monomerului  $M_1$  cu macroradicalul  $M_1^\cdot$  se deosebește de cea a monomerului  $M_2$  cu același macroradical. Cu cât este mai mică valoarea  $r_1$  cu atât desigur, va fi mai mare  $k_{12}$  și deci capacitatea de reacție a monomerului  $M_2$  în raport cu  $M_1^\cdot$ . Adesea, din comoditate, capacitatea de reacție se caracterizează prin  $1/r_1$ . Cu cât este mai mare valoarea  $1/r_1$  cu atât mai crescută capacitatea de reacție a monomerului în raport cu radicalul dat. În tabela 126 sînt prezentate serii pentru capacitățile de reacție ale monomerilor în raport cu diferiți radicali. Cu cîteva excepții se constată scăderea valorii  $1/r_1$  în toate coloanele.

Date experimentale, bine fundamentate, existente în literatură permit stabilirea influenței substituenților asupra capacității de reacție a monomerilor cu radicalii. În funcție de influența exercitată asupra capacității de reacție a olefinelor, substituenții pot fi dispuși, după cum urmează:



O succesiune analogă s-a înregistrat și pentru combinațiile acetilenice.

#### 2.6.2.1. Influența conjugării

Cercetarea seriei obținute prin dispunerea diferiților substituenți, anterior discutată, arată că în mare măsură, capacitatea de reacție a monomerilor este determinată de *conjugarea dublei legături cu substituentul*. Astfel, stirenul este mai reactiv decît acetatul de vinil (tabela 127). Se remarcă că fiecare dintre cei trei radicali reacționează mult mai ușor cu monomerii stabiliizați prin rezonanță — stiren și metacrilat de metil, față de cel nestabilizat (acetat de vinil). De aceea un amestec de stiren și metacrilat de metil va forma mai ușor un copolimer 1:1 în timp ce amestecurile stiren + acetat de vinil sau metacrilat de metil + acetat de vinil vor da doar homopolimerii monomerilor stabiliizați prin rezonanță.

Efectele de rezonanță descrise pot fi prinse schematic pe o diagramă a unei reacții chimice [143]. Într-o asemenea diagramă (Fig. 130) monomerii stabiliizați prin rezonanță și macroradicalii corespunzători sînt simbolizați prin indicele „S” ( $M_S$ ,  $P_S^\cdot$ , etc.), iar monomerii nestabiliizați și radicalii respectivi prin  $M$  și  $P^\cdot$ . Se pot lua în considerare patru reacții de creștere ale monomerilor stabiliizați și nestabiliizați cu macroradicalii lor:



[2-740]



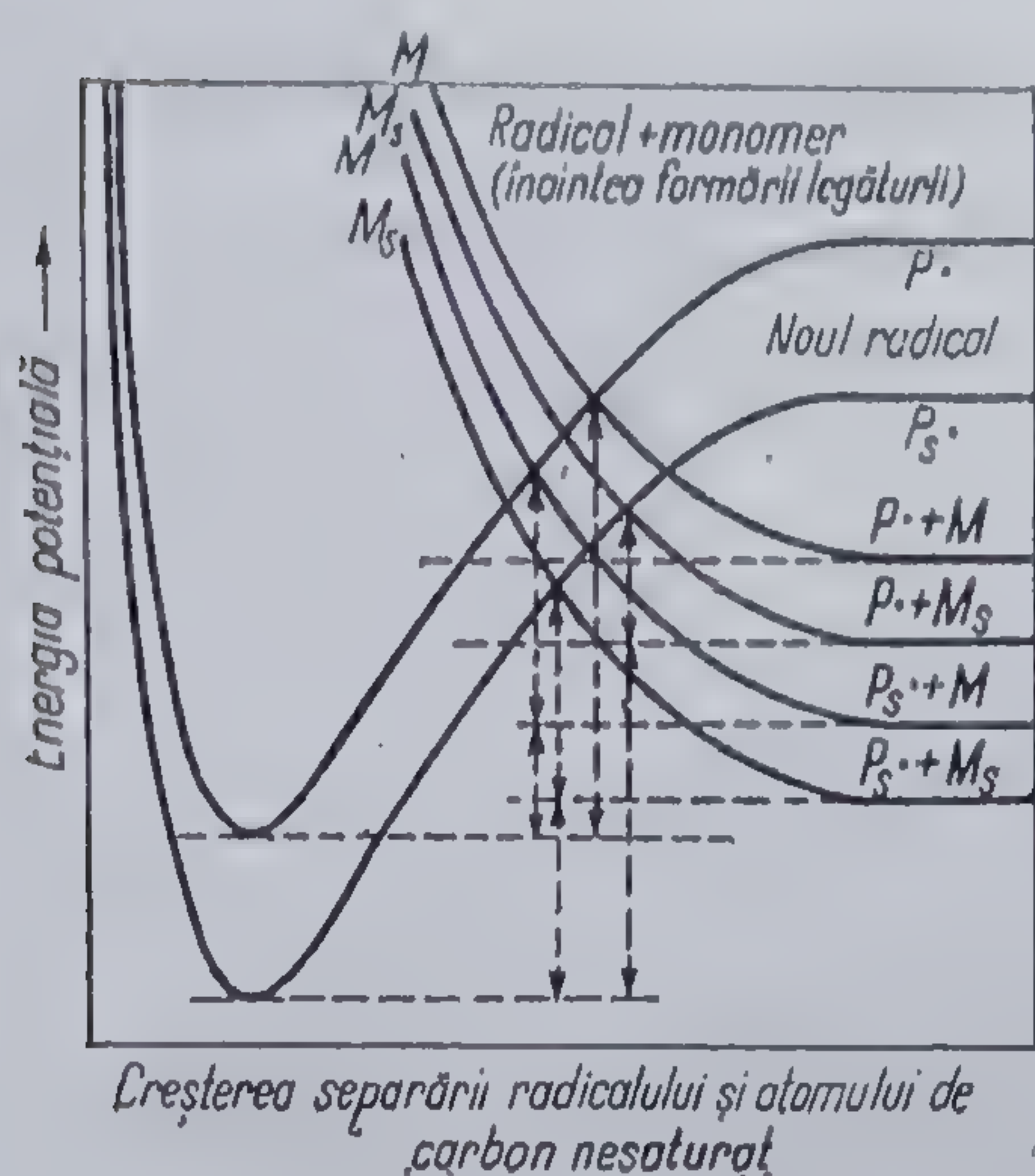


Fig. 130 Diagrama reacției coordonate a adității macroradicalilor la monomer [143]

puncte marcate cu săgeți reprezintă energia de activare a fiecărei etape în parte. Deoarece interacțiunea de rezonanță conferă un grad de stabilitate radicalilor comparativ cu monomerii, distanța ce separă cele două curbe Morse este mai mare decât cele dintre curbele de respingere, caracterizând interacțiunea a doi monomeri diferiți cu același radical. În consecință distanțele ce separă prima și a treia curbă de respingere și respectiv a doua și a patra, reprezentând interacțiuni dintre doi radicali diferiți cu un monomer dat, trebuie să fie egale cu cea ce separă două curbe Morse. Din reprezentarea grafică se observă că ordinea energiilor de activare este următoarea:

$$\Delta E^\ddagger(12-23) > \Delta E^\ddagger(12-22) > \Delta E^\ddagger(12-20) > \Delta E^\ddagger(12-21)$$

Presupunând entropiile de activare egale, ceea ce pare să fie confirmat de literatură, ordinea vitezelor de reacție ar trebui să fie inversă. Această reprezentare schematică exprimă de ce viteza de homopolimerizare a unui monomer nestabilizat este mai mare decât a unui monomer stabilizat prin rezonanță.

Energiile relative de activare calculate pentru diferite reacții radical-monomer, din figura 130, sînt bine confirmate de datele tabelor 127 și 128, subliniindu-se că reacția cea mai rapidă de creștere decurge între un radical nestabilizat și un monomer stabilizat.

Pentru explicitarea rolului conjugării asupra stabilizării monomerilor, respectiv radicalului, se pot discuta următoarele reacții:

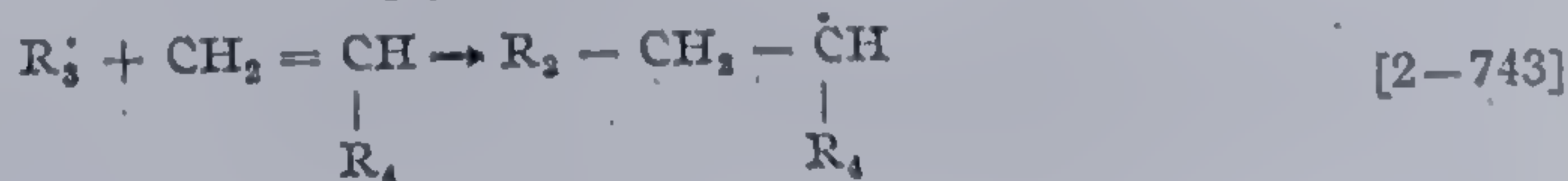
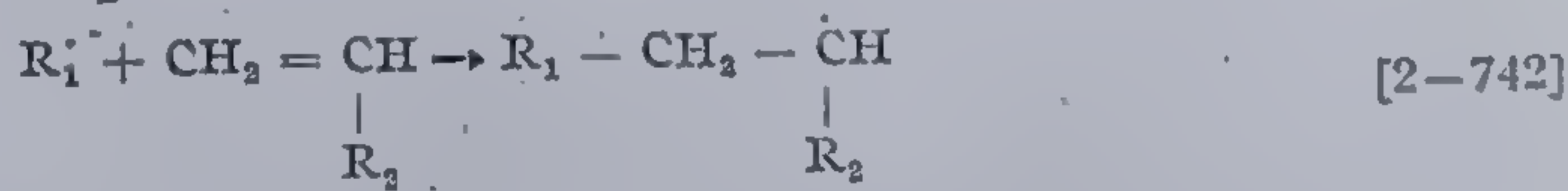
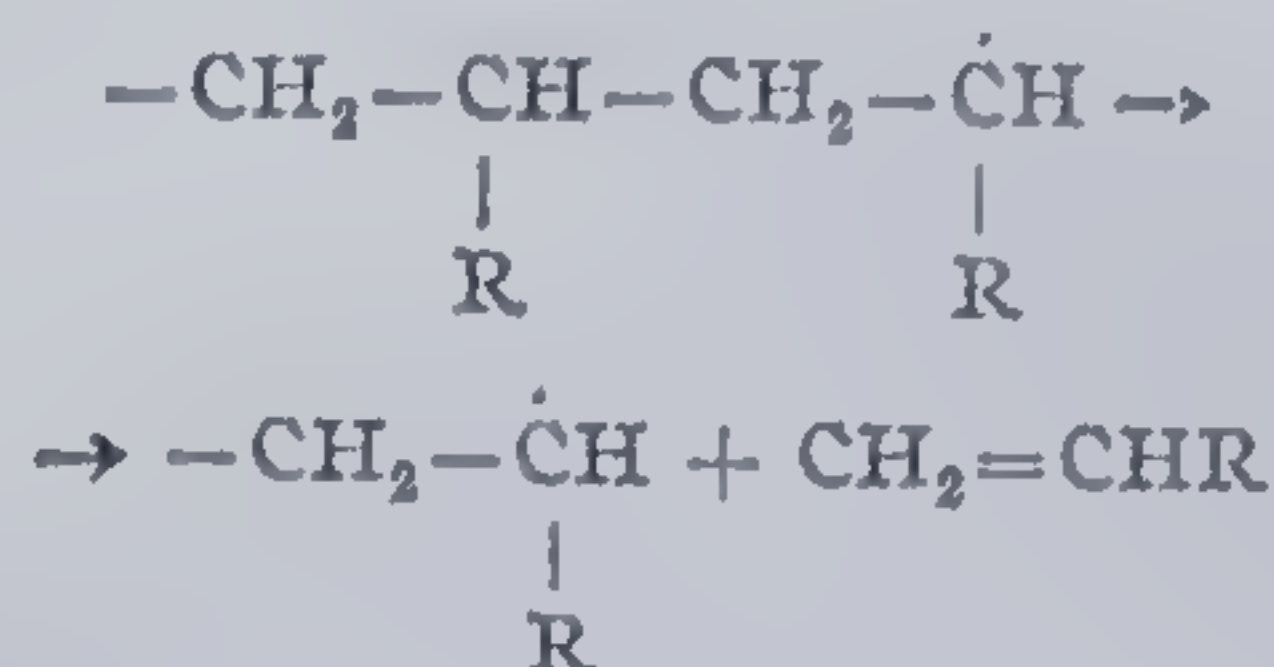


Diagrama reprezentată în fig. 130 constă din două serii de curbe — prima alcătuită din două curbe Morse descrie schematic energetică unei reacții de de-propagare de forma:



[2-741]

cea de a doua — constînd din patru curbe de respingere ce descriu energetică apropierea unei molecule de monomer de capătul activ al unui macroradical. Punctele de intersecție dintre curbele Morse și curba de respingere reprezintă starea de tranziție din reacția chimică, iar distanța pe verticală dintre două



Tabela 127

Vitezele relative de adiție a câtorva macroradicali la diferiți monomeri [143]

| Monomerii           | Radicalul |       |       |
|---------------------|-----------|-------|-------|
|                     | PS·       | PMMA· | PVA·  |
| Stiren              | 1         | 1     | 1     |
| Metacrilat de metil | 2,0       | 0,42  | 0,67  |
| Acetat de vinil     | 0,018     | 0,021 | 0,010 |

Tabela 128

Viteza relativă de adiție a unor macroradicali la diferiți monomeri [143]

| Radicalul | Monomerul |                     |                 |
|-----------|-----------|---------------------|-----------------|
|           | Stiren    | Metacrilat de metil | Acetat de vinil |
| PS·       | 1         | 1                   | 1               |
| PMMA·     | 9,9       | 2,1                 | 11,5            |
| PVA·      | 2100      | 700                 | 1150            |

unde  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_2$  este un monomer neconjugat. În reacția [2-742] energia de schimb  $[-\Delta H]$  este mai mare ca în [2-743]. Evident, concurența către reacție între doi monomeri va fi determinată de vitezele relative, deci în principal de energia de activare și într-o mai mică măsură de căldura de reacție. Totuși M. G. E w a n s și c o l a b. [746, 747] consideră că pentru un asemenea tip de reacție există un paralelism între viteză și stabilitatea radicalului și prin urmare energia de activare a reacției [2-742] trebuie să fie mai mică decât a reacției [2-743]. Dacă diferența dintre energiile de activare este 1 Kcal și nu există diferență în entropia de activare, constanta vitezei pentru prima reacție, la  $50^\circ$ , va fi de aproximativ 5 ori mai mare decât a doua. Relația calitativă dintre energii rezultă din figura 131.

M. G. E w a n s și c o l a b. ținând seama de căldura de reacție, de energia macroradicalului în creștere, de energia monome-

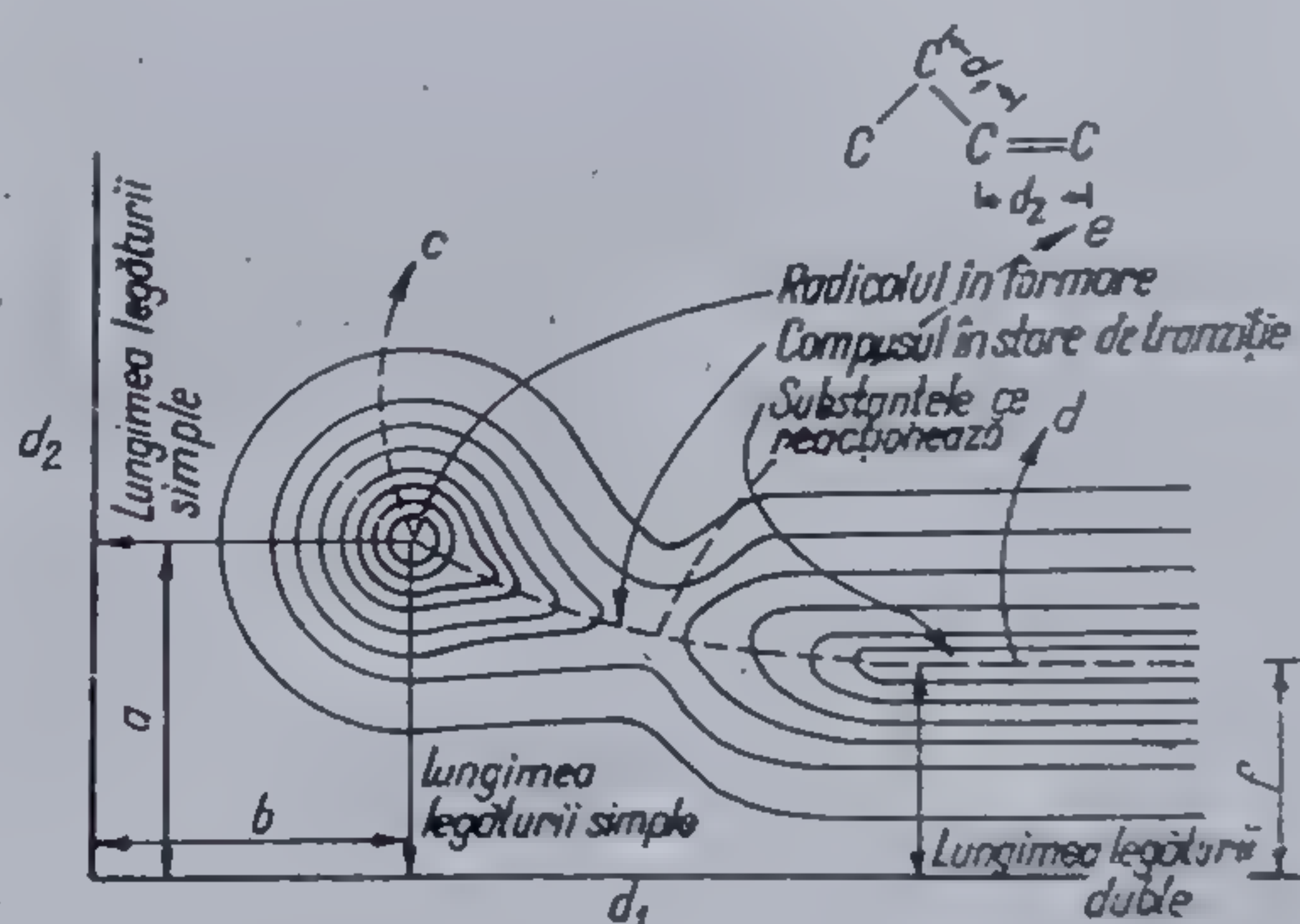


Fig. 131 Curbele energiei potențiale pentru adiția radicalilor la dubla legătură:  $d_2$  — lungimea legăturii duble;  $a, b$  — lungimea legăturii simple;  $c$  — radicalul format;  $d$  — particula care reacționează;  $e$  — starea de tranziție;  $f$  — lungimea legăturii duble [643]



rilor și a radicalului creiat, formulează o expresie a energiei de activare (Fig. 131) demonstrând că stabilizarea prin conjugare a radicalului produs va fi mult mai pronunțată decât a monomerului însuși.

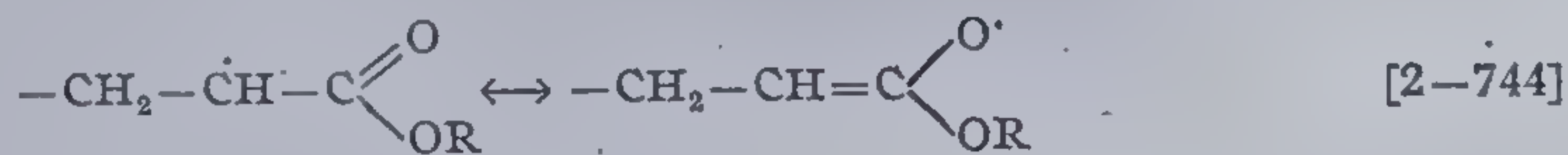
Pe de o parte existența conjugării în monomer trebuie să stabilizeze dubla legătură și să scadă implicit capacitatea de reacție a acestuia, iar pe de altă parte, prin interacțiunea unui monomer cu un radical se formează un nou radical, al cărui electron neîmperecheat intră în conjugare cu substituentul. Se produc astfel două efecte. Predominarea unuia sau a celuilalt; va condiționa influența substituentului asupra capacității de reacție a monomerului. S-a dovedit că scăderea reacționabilității monomerului, corelată cu conjugarea din interiorul său este mai mică decât scăderea capacității de reacție determinată de stabilizarea prin rezonanță a radicalului (tabela 129).

Tabela 129

Capacitatea de reacție a legăturii în reacțiile de copolimerizare [466]

| Substituentul  | Capacitatea de reacție relativă | Energia de conjugare Kcal/mol. |         |
|--|---------------------------------|--------------------------------|---------|
|  |                                 | Monomer                        | Radical |
| —H, —OCH <sub>3</sub>                                | 1                               | 0                              | 0       |
| —CH <sub>3</sub> , —OOCCH <sub>3</sub>               | 3                               | 2,5                            | 4       |
| —COOH, —COOR   | 40                              | 2,5                            | —       |
| —CH=CH <sub>2</sub> , —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 75                              | 3,5                            | 2,5     |

La stabilizarea radicalilor pot participa diferite structuri de rezonanță. Astfel în cazul celor ce conțin grupe carbonilice, stabilizarea implică participarea unor structuri de forma:



Ca și monomerii și radicalii se dispun în serii în funcție de capacitatea lor de reacție, substituenții având în acest caz o mai importantă influență deoarece electronii neîmperecheați sînt mult mai mobili decât cei ce intră în constituția legăturilor  $\pi$ . Astfel capacitățile de reacție ale radicalilor provenind din stiren sau acetat de vinil, depășesc de cîteva ori pe cele ale monomerilor corespunzători.

#### 2.6.2.2. Influența polarității

S-a dovedit că dacă produsul constantelor de copolimerizare este unitar adîția la macroradicalul în creștere a unui monomer oarecare se produce la întîmplare. Dacă însă  $r_1 = r_2 = 0$ , radicalul reacționează cu monomerul străin și unitățile structurale se dispun alternativ în catena macromolecu-



rilor și a radicalului creiat, formulează o expresie a energiei de activare (Fig. 131) demonstrînd că stabilizarea prin conjugare a radicalului produs va fi mult mai pronunțată decît a monomerului însuși.

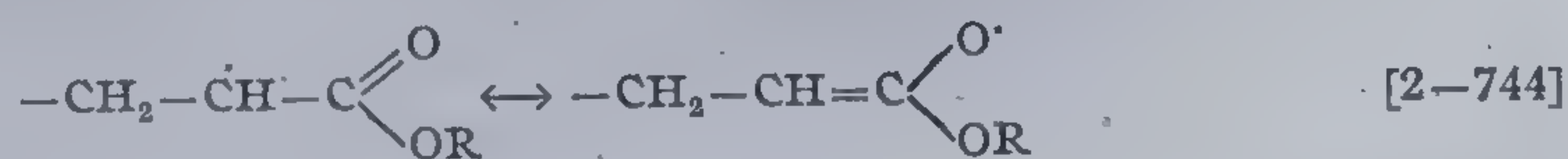
Pe de o parte existența conjugării în monomer trebuie să stabilizeze dubla legătură și să scadă implicit capacitatea de reacție a acestuia, iar pe de altă parte, prin interacțiunea unui monomer cu un radical se formează un nou radical, al cărui electron neîmperecheat intră în conjugare cu substituentul. Se produc astfel două efecte. Predominarea unuia sau a celuilalt, va condiționa influența substituentului asupra capacității de reacție a monomerului. S-a dovedit că scăderea reacționabilității monomerului, corelată cu conjugarea din interiorul său este mai mică decît scăderea capacității de reacție determinată de stabilizarea prin rezonanță a radicalului (tabela 129).

Tabela 129

Capacitatea de reacție a legăturii în reacțiile de copolimerizare [466]

| Substituentul  | Capacitatea de reacție relativă | Energia de conjugare Kcal/mol. |         |
|--|---------------------------------|--------------------------------|---------|
|  |                                 | Monomer                        | Radical |
| —H, —OCH <sub>3</sub>                                | 1                               | 0                              | 0       |
| —CH <sub>3</sub> , —OOCCH <sub>3</sub>               | 3                               | 2,5                            | 4       |
| —COOH, —COOR   | 40                              | 2,5                            | —       |
| —CH=CH <sub>2</sub> , —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 75                              | 3,5                            | 2,5     |

La stabilizarea radicalilor pot participa diferite structuri de rezonanță. Astfel în cazul celor ce conțin grupe carbonilice, stabilizarea implică participarea unor structuri de forma:



Ca și monomerii și radicalii se dispun în serii în funcție de capacitatea lor de reacție, substituenții avînd în acest caz o mai importantă influență deoarece electronii neîmperecheați sînt mult mai mobili decît cei ce intră în constituția legăturilor  $\pi$ . Astfel capacitățile de reacție ale radicalilor provenind din stiren sau acetat de vinil, depășesc de cîteva ori pe cele ale monomerilor corespunzători.

#### 2.6.2.2. Influența polarității

S-a dovedit că dacă produsul constantelor de copolimerizare este unitar adîția la macroradicalul în creștere a unui monomer oarecare se produce la întîmplare. Dacă însă  $r_1 = r_2 = 0$ , radicalul reacționează cu monomerul străin și unitățile structurale se dispun alternativ în catena macromolecu-



lară. Drept măsură a succesiunii în sistemul dat servesc valorile  $r_1$  și  $r_2$ . Cu cât produsul  $r_1 \cdot r_2$  este mai apropiat de zero, cu atât tendința de alternare este mai mare.

S-a arătat că monomerii pot fi dispuși într-o serie în care cu cât este mai îndepărtată perechea de monomeri cu atât este mai mic produsul  $r_1 \cdot r_2$  și respectiv mai mare tendința de alternare. Cercetînd o asemenea serie (tabela 130) rezultă cu claritate că succesiunea este determinată de modificarea capacității substituienților de a extrage electronii dublei legături. La partea superioară a seriei se găsesc combinațiile conținînd substituenți caracterizați prin proprietățile donoare cele mai pronunțate, iar cei cu capacități acceptoare se plasează la partea inferioară. De aici concluzia existenței unei corelații între proprietățile polare ale monomerilor și tendința lor de alternare.

Tabela 130

Produsul reactivităților relative pentru cîteva perechi de monomeri [143]

| $r_1 \quad r_2$          |                       |                                |                                 |                                     |                                    |                                 |                               |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| <i>Butadienă</i> (−1,05) |                       |                                |                                 |                                     |                                    |                                 |                               |
| 1,1                      | <i>Stiren</i> (−0,80) |                                |                                 |                                     |                                    |                                 |                               |
|                          | 0,6                   | <i>Acetat de vinil</i> (−0,22) |                                 |                                     |                                    |                                 |                               |
| 0,3                      | 0,3                   | 0,7                            | <i>Clorură de vinil</i> (+0,20) |                                     |                                    |                                 |                               |
| 0,1                      | 0,3                   | 0,6                            | 0,9                             | <i>Clorură de viniliden</i> (+0,36) |                                    |                                 |                               |
| 0,03                     | 0,2                   | 0,3                            | 1,0                             | 0,6                                 | <i>Metacrilat de metil</i> (+0,40) |                                 |                               |
| 0,04                     | 0,1                   | 0,9                            | 0,5                             | 1,0                                 | 0,5                                | <i>Acrilat de metil</i> (+0,60) |                               |
| 0,02                     | 0,02                  | 0,2                            | 0,1                             | 0,3                                 | 0,2                                | 1,0                             | <i>Nitril acrilic</i> (+1,20) |

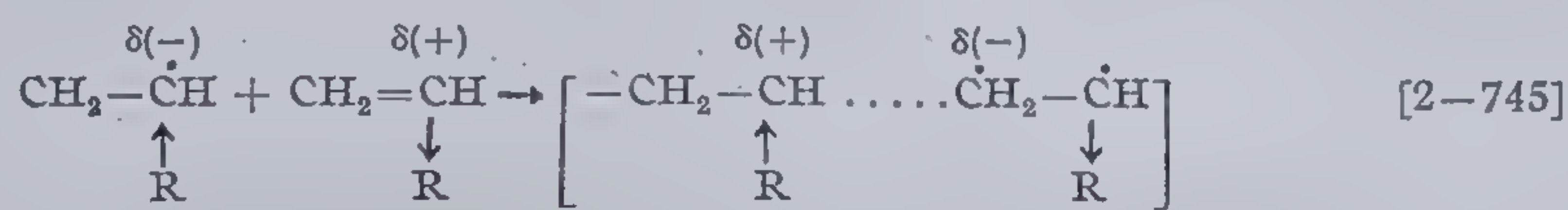
Este de presupus că grupele electron-acceptoare pot modifica polaritatea moleculei și radicalului favorizînd reacția; în consecință modificarea constantei dielectrice a mediului influențează de regulă puternic procesul. Totuși în multe cazuri, acest efect nu se remarcă [749]. Explicația nu se mai caută în polaritatea substanțelor inițiale, ci a produselor în stare de tranziție.

După părerea lui C. Walling, energia stării de tranziție poate fi micșorată prin participarea structurilor de rezonanță formate, la transferul electronului între radical și monomer. Scăderea energiei stării de tranziție, trebuie să conducă la creșterea vitezei procesului. Posibilitatea transferului de electroni în starea de tranziție este confirmată prin influența substituienților *meta* și *para* asupra capacității de reacție a stirenului și  $\alpha$ -metil stirenului în reacții cu radicali de polarități diferite.

În studiile de copolimerizare fiecare pereche de monomeri poate fi caracterizată prin două constante  $r_1$  și  $r_2$ . Dacă ar fi posibilă definirea prin constante nu a perechii ci a monomerilor individuali, s-ar putea prezice teoretic activitatea relativă.



S-a acceptat că interacțiunile polare între monomerul electronegativ și radicalul electropozitiv sau invers, devin importante în condițiile stabilizării stării de tranziție apărută prin adăugarea celor doi reactanți [749, 750] și care se manifestă mai ales atunci când distanța dintre ei este foarte mică. Această precizare, pare să fie favorizată față de sugestia că efectul polar ar deriva din atracția stării de bază a unui radical puțin încărcat, pentru un alt monomer, atracție mărită din cauza absenței efectului solventului, în reacțiile de polimerizare radicalică [751]. Pentru perechile de monomer, cu foarte puternică tendință de alternare ( $r_1 \cdot r_2 = 0$ ) s-au luat în discuție complexii de transfer încărcăți, ai stării de tranziție [2-745]:



În scopul explicării energiilor de activare foarte mici observate. Efectul polar, ce produce creșterea vitezei de reacție la adăugarea radicalului, ar fi în aceeași măsură responsabil de formarea legăturii C—C între două unități neidentice ce se repetă în lanțul de bază al polimerului. Această concluzie se bazează pe compararea valorilor numerice a căldurilor de homo- și copolimerizare a monomerilor individuali. Căldurile de copolimerizare pentru două sisteme de monomeri cu puternice tendințe de alternare cât și pentru unul ce conduce la un copolimer statistic se prezintă în tabela 131 [752]. Asemenea date sugerează în genere că temperaturile limită ale copolimerizării trebuie să fie considerate mai mari decât cele ale homopolimerizării. Reactanții caracterizați prin densități electronice mari se numesc radicali sau *monomeri donori* și invers, cei cu densități mici radicali sau *monomeri acceptori*.

Tabela 131

Căldurile de copolimerizare pentru diferite perechi de monomeri [752]

| Comonomeri ( $\Delta H_p$ )*              | $r_1 r_2$ | Căldura de copolimerizare Kcal. mol. <sup>-1</sup> |
|---|-----------|--|
| Nitril acrilic (17,3)—stiren (16,4)       | 0,016     | 34,7   |
| Nitril acrilic—acetat de vinil (21,3)     | 0,24      | 38,2   |
| Nitril acrilic—metacrilat de metil (13,0) | 0,18      | 28,4   |

\* În paranteze sînt date căldurile de polimerizare ale monomerilor individuali, în Kcal.mol<sup>-1</sup>

S-au făcut încercări spre a așeza influențele efectelor polare pe baze cantitative, obținîndu-se două tratări aproximative: una întemeiată pe ecuația lui Hammett cea de a doua, complet empirică, denumită *schema Q-e*. O tratare teoretică a acesteia din urmă arată că aproximările stînd la baza celor două metode sînt relativ apropiate [753, 754].



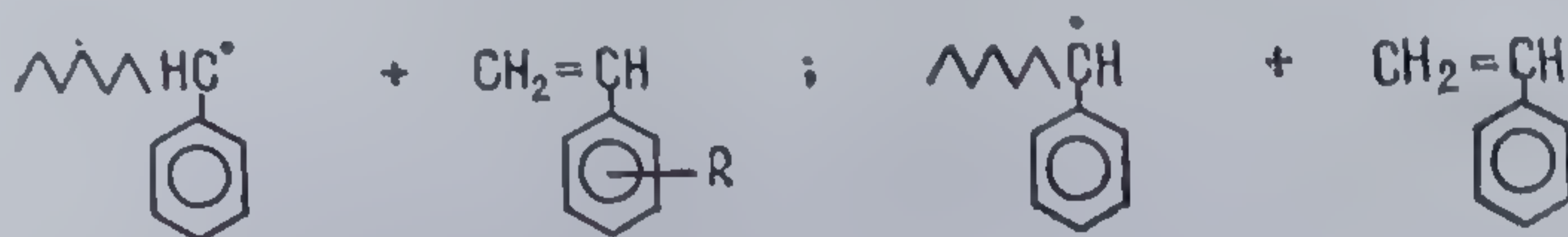
**Metoda de aproximare Hammett.** L. H a m m e t t [754] a arătat că influența substituenților, ocupînd pozițiile meta și para în nucleul benzenic, asupra vitezelor de reacție și constantei de echilibru este definită de relația:

$$\log k/k_0 = \rho\sigma \quad [2-746]$$

în care:  $k$  și  $k_0$  — constantele de reacție (sau de echilibru) pentru molecula substituită și nesubstituită;  $\sigma$  — constantă caracteristică substituentului;  $\rho$  — constantă caracteristică tipului de reacție (substituție, adiție, hidroliză, etc.).

Valabilitatea ecuației H a m m e t t a fost verificată pentru numeroase reacții ionice (peste 1000), în timp ce pentru reacții radicalice sfera aplicabilității este mult limitată.

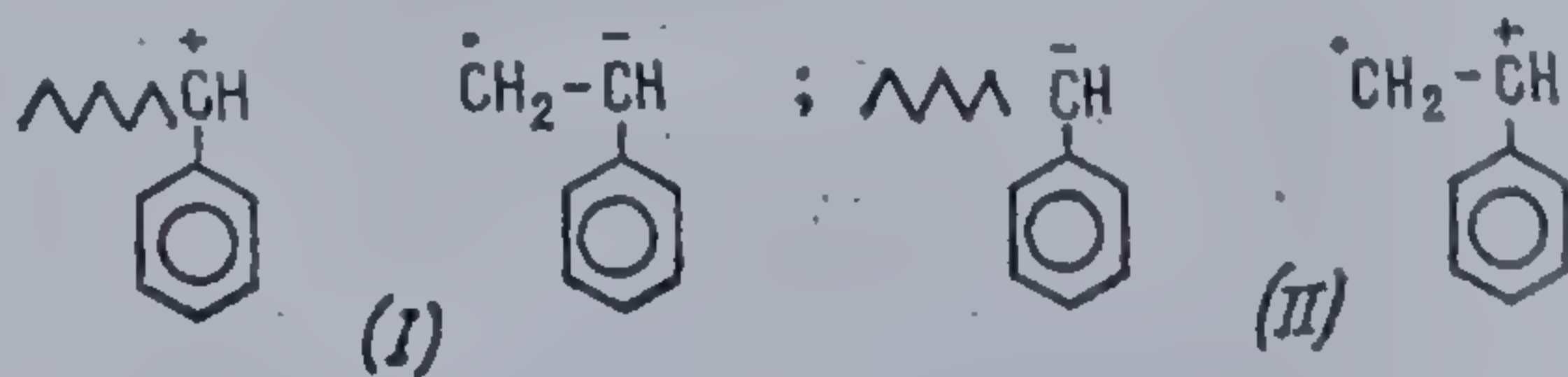
C. W a l l i n g arată că viteza de adiție a radicalului stiril la moleculele stirenului substituit în ciclu acceptă ecuația H a m m e t t. Constanta  $r_1$  este dată de raportul constantelor vitezelor de adiție a radicalului stiril la monomerul stiren și la diferiți substituenți ai acestuia,  $1/r_1$  reprezentînd viteza relativă a unor reacții de tipul:



Din figura 132 rezultă variația  $\log 1/r_1$  în funcție de constanta substituentului  $\sigma$ ;  $\rho=0,51$ . Această valoare pozitivă probează că se produce creșterea vitezei de reacție la introducerea *substituenților acceptor-electronici*.

Constantele lui H a m m e t t caracterizează valoarea și semnul sarcinii induse de substituent la atomul aparținînd nucleului benzenic. Substituenții de tip acceptor-electronic, caracterizați prin valoare pozitivă a constantei  $\rho$ , creează o sarcină de același semn la *atomul nodal*; cei *donori electronici*, avînd  $\rho$  negativ induc corespunzător o sarcină negativă sau o diminuează pe cea pozitivă de la atomul nodal.

Atunci cînd substituentul lipsește, structurile ionice în starea de tranziție nu sînt echivalente, din cauza asimetriei:



Pentru a explica influența substituenților trebuie să se admită că structura (I) este mai probabilă pentru reprezentarea stării de tranziție decît (II).

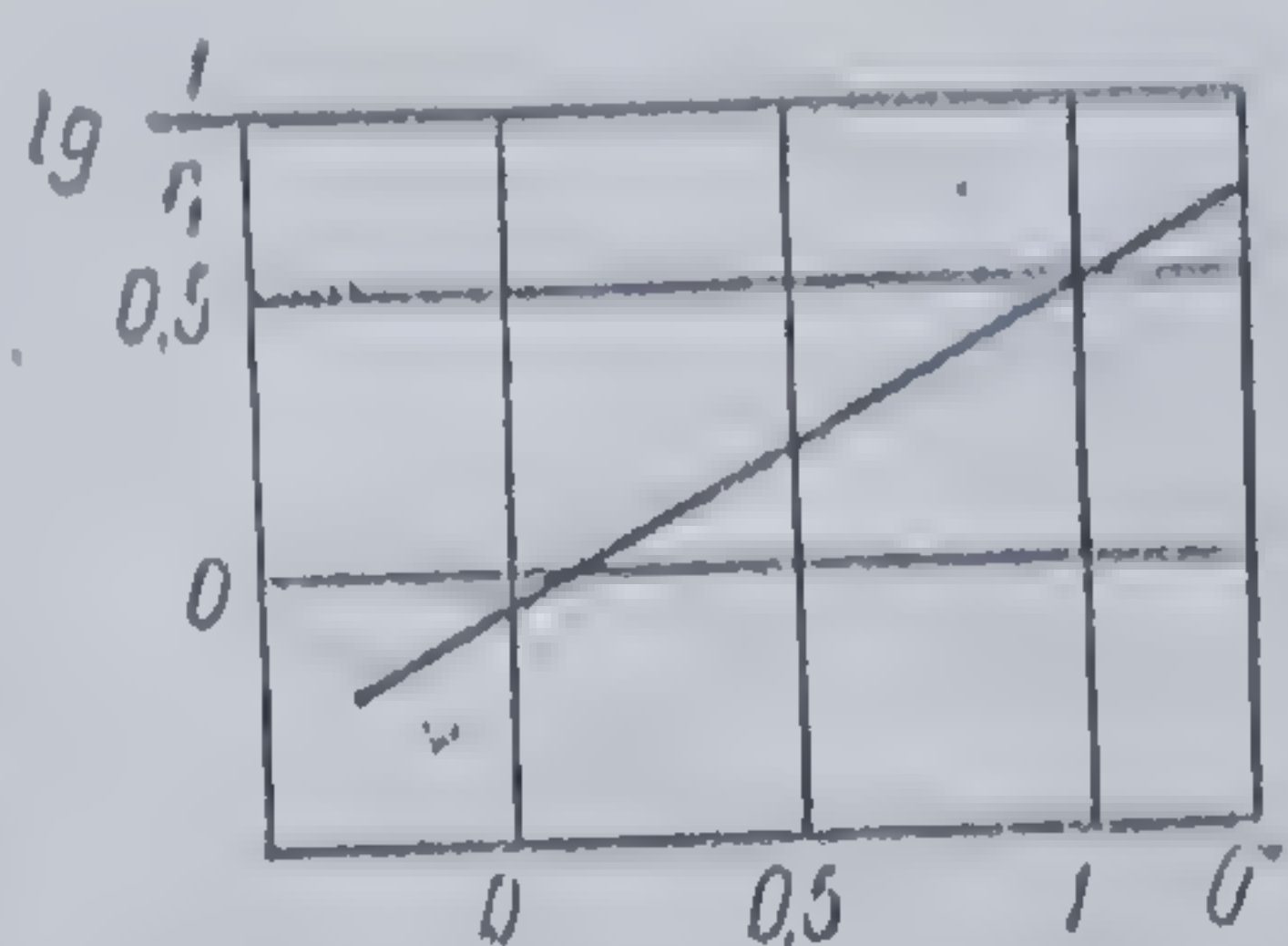


Fig. 132 Variația  $\log 1/r_1$  în funcție de  $\sigma$  [643]



Datele referitoare la radicalul stiril arată o respectare mulțumitoare a ecuației lui Hammett [2-746]. Aplicarea acesteia este însă nesigură pentru perechile de monomeri ce manifestă puternică tendință de alternare în molecula copolimerului format. Pentru aceste cazuri, se recomandă utilizarea unei ecuații modificate, avînd la bază considerarea unei reacții de transfer de lanț cu un macroradical conținînd tolueen [143]

$$\log k_p = \log k_t + \alpha\sigma + \beta \quad [2-747]$$

$k_p$  — constanta vitezei de creștere;  $k_t$  — constanta vitezei de transfer de lanț. Atunci cînd constanta vitezei de transfer ( $k_t$ ) se cunoaște, ecuația [2-747] poate servi la determinarea constantei de creștere.  $\sigma_1$  — suma algebrică a constantelor  $\sigma$  — Hammett pentru substituienții ce intră în constituția radicalului;  $\alpha$  — o constantă specifică polarității monomerului;  $\beta$  — constantă specifică stabilizării prin rezonanță a monomerului. Constantele  $\alpha$  și  $\beta$  se calculează din rapoartele de reactivitate, date de ecuația [2-748], valorile fiind cuprinse în tabela 132:

$$\log r_1 = (\alpha_1 - \alpha_2)\sigma_1 + (\beta_1 - \beta_2) \quad [2-748]$$

Tabela 132

Constantele polare și de rezonanță ale ecuației Hammett modificate [143]

| Monomerul           | Constantele ecuației [2-736] |         |
|---------------------|------------------------------|---------|
|                     | $\alpha$                     | $\beta$ |
| Nitril acrilic      | -3,1                         | 5,3     |
| Acrilat de metil    | -3,0                         | 5,2     |
| Metacrilonitril     | -2,4                         | 5,4     |
| Clorură de vinil    | -1,4                         | 3,65    |
| Metacrilat de metil | -1,4                         | 4,9     |
| Acetat de vinil     | 0                            | 3,0     |
| Stiren              | 0                            | 4,85    |

**Schema Q-e.** Schema Q-e pentru corelarea cantitativă a reactivităților relative ale monomerilor, în copolimerizări, s-a bucurat de o deosebită atenție de la introducerea sa de către T. Alfrey și C. Price în 1947 [720]. Acești autori, au stabilit cîte o ecuație pentru fiecare constantă a vitezei de creștere,  $k_{12}$  sau  $k_{21}$  prin intermediul a trei caracteristici ale monomerului:  $P$ ,  $Q$  și  $e$ .

$$k_{ij} = P_i Q_i \exp(-e_i e_j) \quad [2-749]$$

Constantele  $P$  și  $Q$  reprezintă parametri dependenți exclusiv de reactivitatea radicalului, respectiv a monomerului ambele determinate de efectul



de rezonanță. Pe de altă parte  $e$  este un parametru constant definit de caracteristicile polare atât ale radicalului cât și ale monomerului. Calculele rapoartelor reactivităților relative a doi monomeri în raport cu un radical, conduc la simplificarea acestei ecuații prin eliminarea termenului  $P$ :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_1)}{P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad [2-750]$$

Parametrului  $e$  i se atribuie valori negative sau pozitive după cum aparține unor monomeri bogați sau săraci în electroni. Atât monomerul cât și radicalul său se caracterizează prin aceeași valoare  $e$ . Deoarece ecuația are un caracter empiric, intuitiv, inițial s-a ales pentru utilizarea sa un standard-stirenul în care valorile  $Q$  și  $e$  s-au notat convențional cu 1,0 și respectiv  $-1,0$  (ulterior  $e$  a fost revizuit la 0,8 [755]). Valorile  $Q$  și  $e$  sînt calculate pentru un număr mare de monomeri vinilici; cîteva date selectate sînt reprezentate în tabela 133. Desigur valorile  $Q$  și  $e$  ale fiecărui monomer nu sînt unice, riguroase, ci variază de la caz la caz în funcție de raportul particular de reactivitate folosit pentru calcul (tabela 134). În consecință valorile  $Q$  și  $e$  diferă pentru diferite tipuri de copolimerizări. Tabela 135 conține acești parametri caracterizînd trei reacții de copolimerizare ale nitrilului acrilic cu acetatul de vinil.

Tabela 133

Valorile  $Q$  și  $e$  ale cîtorva monomeri [757]

| Monomerul           | $Q$   | $e$   |
|---------------------|-------|-------|
| Nitril acrilic      | 0,60  | 1,20  |
| Acrilat de metil    | 0,42  | 0,60  |
| Metacrilonitril     | 1,12  | 0,81  |
| Clorură de vinil    | 0,044 | 0,20  |
| Metacrilat de metil | 0,74  | 0,40  |
| Acetat de vinil     | 0,026 | -0,22 |
| Stiren              | 1,0   | -0,80 |

Schema  $Q$ - $e$  poate fi folosită în scopul prevederii raporturilor de reactivitate aproximative pentru doi sau chiar trei monomeri diferiți [153]. Se poate aprecia că ea furnizează doar date calitative, ce pot fi sugestiv reprezentate grafic într-o hartă schematică  $Q$ - $e$  de tipul celei din figura 133 [143]. Aceasta este împărțită în patru zone corespunzător influenței caracteristicilor de rezonanță și polare asupra tendinței de copolimerizare. Zonele II și IV, caracterizate prin valori mari ale lui  $Q$  conțin monomeri ce formează radicali stabiliizați prin rezonanță, iar I și III monomeri lipsiți de efectul de conjugare, furnizînd în consecință radicali nestabiliizați. Conform celor deja discutate va exista o mică tendință de copolimerizare între



Relația dintre capacitățile de reacție ale monomerilor

| Macroradicali (Valorile $e$ )<br><br>Monomeri (Valorile $Q$ ) |       | Monomeri                 |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
|---|-------|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------|
|   |       | N-vinilcarbazol<br>-1,40 | $\alpha$ -Metilstiren<br>-1,27 | Izopren<br>-1,22 | Vinilpirolidonă<br>-1,14 | Norbornadien<br>-1,06 | Butadienă 1,3<br>-1,05 | Izocianat de propenil<br>-1,02 | $p$ -Metilstiren<br>-0,98 |
| 1   |       | 2                        | 3                              | 4                | 5                        | 6                     | 7                      | 8                              | 9                         |
| Cianură de viniliden  | 20,1  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| 2-Clorbutadien  | 7,26  |                          |                                | 0,13             | 0,13                     |                       | 0,06                   |                                |                           |
| Izopren   | 3,33  |                          |                                | 1,00             | 1,00                     |                       |                        |                                |                           |
| Butadien  | 2,39  | 0,016                    | 0,01                           |                  |                          |                       | 1,00                   |                                |                           |
| Acid metacrilic   | 2,34  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| 2-Fluorbutadien   | 2,08  |                          | 0,4                            | 0,2              | 0,2                      |                       |                        |                                |                           |
| Diclorstiren  | 1,60  |                          | 0,14                           |                  |                          |                       | 0,65                   |                                |                           |
| 2-Vinilpiridină   |       |                          |                                | 0,6              | 0,6                      |                       |                        |                                |                           |
| $p$ -Metilstiren  | 1,27  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                | 1,00                      |
| Acrilamidă  | 1,18  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Acid acrilic  | 1,15  |                          |                                |                  | 0,15                     |                       |                        |                                |                           |
| Metacrilonitril   | 1,12  |                          | 0,12                           |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| $p$ -clorstiren   | 1,03  |                          | 0,25                           |                  |                          |                       |                        |                                | 0,61                      |
| Dimetilitaconat   | 1,03  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Stiren  | 1,00  | 0,03                     | 0,38                           | 1,9              | 0,05                     |                       | 1,4                    | 0,14                           | 0,96                      |
| Metilvinilpiridină  | 0,98  |                          |                                |                  |                          |                       | 1,3                    |                                |                           |
| $\alpha$ -Metilstiren   | 0,98  |                          | 1,00                           |                  |                          |                       | 1,6                    |                                |                           |
| Acroleină   | 0,85  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Metacrilat de metil   | 0,74  | 0,04                     | 0,14                           |                  | 0,010                    |                       | 0,75                   | 0,14                           | 0,44                      |
| Metacrilat de butil   | 0,72  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Dietilfumarat   | 0,61  |                          |                                |                  |                          |                       | 2,1                    |                                |                           |
| Metilvinilcetonă  | 0,69  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Nitril acrilic  | 0,60  |                          | 0,1                            | 0,4              |                          | 0,08                  | 0,4                    | 0,1                            | 0,3                       |
| 2-Cloralilacetat  | 0,53  | $e = -$                  | 1,12                           |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Acrilat de etil   | 0,52  |                          |                                |                  |                          | 0,01                  |                        | 0,2                            |                           |
| Acrilat de butil  | 0,50  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Acrilat de metil  | 0,46  | 0,05                     |                                |                  | 0,4                      |                       |                        | 0,1                            |                           |
| N-Vinilcarbazol   | 0,41  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Izopropilizocianat  | 0,23  | $e =$                    | 2,25                           |                  |                          |                       |                        | 1,00                           |                           |
| Anhidridă maleică   | 0,23  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Clorură de viniliden  | 0,22  | 3,7                      |                                |                  |                          | 0,08                  |                        | 0,31                           |                           |
| Vinilizocianat  | 0,16  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| N-Vinilpirolidonă   | 0,14  |                          |                                | 1,00             |                          |                       |                        |                                |                           |
| N-vinilsuccinimidă  | 0,13  |                          |                                |                  |                          |                       |                        |                                |                           |
| Norbornadien  | 0,09  |                          |                                |                  |                          | 1,00                  |                        |                                |                           |
| Vinilbenzoat  | 0,061 |                          |                                |                  | 2,4                      |                       |                        |                                |                           |



Tabela 134

cu macroradicali în procesul de copolimerizare [646]

| -0,50<br>Stiren | -0,89<br>Viniloxazolidinonă | -0,70<br>Izocianat de vinil | -0,58<br>2-metil-vinilpiridină | -0,55 | -0,52<br>Viniltearal | -0,50<br>2-vinilpiridină | -0,43<br>2-Fluorbutadienă | -0,40<br>Etenă | -0,34<br>N-vinilsuccinimidă | -0,33<br>p-clorstiren | -0,23<br>n-butilmetacrilat | -0,22<br>Acetat de vinil |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------|----------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| 10              | 11                          | 12                          | 13                             | 14    | 15                   | 16                       | 17                        | 18             | 19                          | 20                    | 21                         | 22                       |
| 0,005           |                             |                             |                                | 0,8   |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,05            |                             |                             |                                |       |                      | 0,06                     | 0,22                      |                |                             |                       |                            | 0,005                    |
| 0,6             |                             |                             |                                |       |                      | 0,5                      | 2,0                       |                |                             |                       |                            | 0,001                    |
| 0,78            |                             |                             | 0,7                            |       | 0,03                 |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,15            |                             |                             |                                |       |                      | 1,6                      |                           |                |                             |                       | 1,2                        | 0,01                     |
| 0,50            |                             |                             |                                |       |                      |                          | 1,00                      |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,37            |                             |                             |                                |       |                      | 1,1                      |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,55            |                             |                             |                                |       |                      | 1,00                     |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,83            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             | 1,1                   |                            |                          |
|                 |                             |                             | 0,01                           |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,15            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       | 3,7                        | 0,1                      |
| 0,30            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             | 0,45                  | 0,69                       | 12                       |
| 0,74            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             | 1,00                  |                            |                          |
| 0,48            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             | 0,69                  |                            |                          |
| 1,00            | 0,05                        | 0,08                        | 0,91                           | 0,05  | 0,01                 | 1,14                     | 1,55                      |                | 0,09                        | 1,03                  | 0,64                       | 0,01                     |
| 0,81            |                             |                             | 1,00                           |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 2,3             |                             |                             |                                |       |                      |                          | 1,7                       |                |                             | 1,5                   |                            | 0,1                      |
|                 |                             |                             |                                |       |                      | 0                        |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,52            | 0,03                        | 0,16                        | 0,6                            |       |                      | 0,8                      | 1,5                       | 0,2            | 0,06                        | 0,9                   |                            | 0,02                     |
| 0,54            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       | 1,00                       | 0,02                     |
| 0,30            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           | 0,25           |                             |                       |                            | 0,01                     |
| 0,29            |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            | 0,05                     |
| 0,37            |                             | 0,2                         | 0,3                            | 0,05  | 0,04                 | 0,5                      | 0,6                       | 0,6            | 0,16                        |                       | 1,1                        | 0,05                     |
| 4,1             |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,80            |                             |                             |                                |       |                      | 0,10                     |                           | 0,03           |                             |                       |                            |                          |
| 0,76            |                             |                             |                                |       |                      | 1,8                      |                           | 0,2            | 0,4                         |                       |                            | 0,1                      |
| 0,75            |                             | 0,1                         | 0,9                            |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            | 0,13                     |
|                 |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            | 0,06                     |
| 5,7             |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 7               |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 0,02            |                             |                             |                                | 0,1   | 0,07                 |                          |                           |                | 0,32                        |                       | 0,22                       | 0,02                     |
|                 |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            | 0,24                     |
| 2,1             | 0,08                        | 0,3                         |                                | 0,4   |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 8,1             |                             | 1,00                        |                                | 0,4   |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |
| 16              |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                | 1,00                        |                       |                            | 0,18                     |
|                 |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                | 1,00                        |                       |                            |                          |
| 7               |                             |                             |                                |       |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            | 0,4                      |
| 38              |                             |                             |                                | 1,00  |                      |                          |                           |                |                             |                       |                            |                          |



| 1                 |        | 2   | 3     | 4    | 5   | 6    | 7   | 8 | 9 |
|-------------------|--------|-----|-------|------|-----|------|-----|---|---|
| Dietilmaleat      | 0,0    |     | e = = | 1,49 |     |      | 8,1 |   |   |
| Viniloxazolidonă  | 0,057  |     |       |      |     |      |     |   |   |
| Clorură de alil   | 0,056  |     |       |      |     |      |     |   |   |
| Clorură de vinil  | 0,044  |     |       |      | 0,4 | 0,35 | 8,8 |   |   |
| Vinilstearat      | 0,034  |     |       |      |     |      | 35  |   |   |
| Vinilpinonat      | 0,034  |     |       |      |     |      | 38  |   |   |
| Eter etilvinilic  | 0,032  |     | e =   | 1,17 |     |      |     |   |   |
| Etenă             | 0,030  |     |       |      |     |      |     |   |   |
| Acetat de alil    | 0,028  |     | e =   | 1,13 |     |      |     |   |   |
| Acetat de vinil   | 0,026  | 2,7 |       | 3    |     |      |     |   |   |
| Triclorfluoretenă | 0,020  |     |       |      |     |      |     |   |   |
| Tricloretenă      | 0,0028 |     | e =   | 2,03 |     |      |     |   |   |

| Macroradicali (Valoarea e) |      | Monomeri (Valoarea Q)  |                           |                          |                           |                          |                       |                               |                              |
|----------------------------|------|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
|                            |      | -0,02<br>Clorbutadienă | -0,09<br>2,5 Diclorstiren | -0,11<br>Clorură de alil | -0,20<br>Clorură de vinil | -0,22<br>Acrilat de etil | -0,35<br>Vinilpinonat | -0,36<br>Clorură de viniliden | -0,40<br>Metacrilat de metil |
| 1                          |      | 2                      | 3                         | 4                        | 5                         | 6                        | 7                     | 8                             | 9                            |
| Cianură de vinilid         | 20,1 | 0,01                   | 0,03                      |                          | 0,01                      |                          |                       | 0,012                         | 0,05                         |
| 2-Clorbutadien             | 7,26 | 1,00                   |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,08                         |
| Izopren                    | 3,33 | 3,6                    |                           |                          |                           |                          |                       |                               |                              |
| Butadien                   | 2,39 | 3,4                    | 0,2                       |                          | 0,035                     |                          | 0,02                  |                               | 0,25                         |
| Acid metacrilic            | 2,34 |                        |                           |                          |                           |                          |                       | 0,15                          |                              |
| 2 Fluorbutadien            | 2,08 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,64                         |
| Diclorstiren               | 1,06 |                        | 1,00                      |                          |                           |                          |                       |                               | 0,44                         |
| 2-Vinilpiridină            | 1,30 | 5,2                    | 0,9                       |                          |                           | 0,2                      |                       |                               | 0,40                         |
| p-Metilstiren              | 1,27 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,41                         |
| Acrilamidă                 | 1,18 |                        |                           |                          |                           |                          |                       | 0,15                          |                              |
| Acid acrilic               | 1,15 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               |                              |
| Metacrilonitril            | 1,12 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,67                         |
| p-Clorstiren               | 1,03 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,41                         |
| Dimetilitaconat            | 1,03 |                        |                           |                          | 0,05                      |                          |                       |                               | 1,2                          |
| Stiren                     | 1,00 | 8,1                    | 1,8                       | 0,03                     | 0,05                      | 0,20                     | 0,01                  | 0,14                          | 0,46                         |
| Metilvinilpiridină         | 0,98 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 0,46                         |
| α-Metilstiren              | 0,98 |                        | 3                         |                          |                           |                          |                       |                               | 0,50                         |
| Acroleină                  | 0,85 |                        |                           |                          |                           |                          |                       |                               | 10                           |
| Metacrilat de metil        | 0,74 | 6,1                    | 2,3                       | 0,05                     | 0,1                       |                          |                       | 0,24                          | 1,00                         |
| Metacrilat de butil        | 0,72 |                        |                           | 0,06                     | 0,05                      |                          |                       |                               |                              |
| Dietilfumarat              | 0,61 | 6,7                    |                           |                          | 0,12                      |                          |                       | 12                            |                              |



(continuarea tabeli 134)

| 10   | 11                                 | 12  | 13 | 14          | 15           | 16 | 17 | 18                                       | 19 | 20 | 21                     | 22  |
|--|------------------------------------|-----|----|-------------|--------------|----|----|--|----|----|------------------------|---|
| 6,5<br>30<br>37<br>17<br>68<br>65<br>90<br>90<br>55<br>7<br>16 | 1,00<br><br>0,4<br><br><br><br>1,7 | 0,4 |    | 0,5<br>0,28 | 0,29<br>1,00 |    |    | 0,25<br><br>0,24<br><br>1,00<br><br>1,07 |    |    | 46<br>13<br><br><br>29 | 0,17<br>0,6<br>0,7<br>0,4<br>0,90<br><br>3<br>1,08<br><br>1,00<br>0,6<br>0,66 |

(continuarea tabeli 134)

| 10   | 11  | 12                       | 13                         | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19   | 20 | 21   | 22   |
|--|---|--------------------------|----------------------------|---|---|---|---|---|--|----|--|--|
| 0,08<br><br>0,2<br>0,2<br>0,05<br><br>0,18<br>0,17<br>7,7<br>1,5<br>0,75 | 1,00<br><br>0,6<br><br>1,6<br><br>0,7<br>0,75 | 0,5<br><br>4<br><br>0,35 | 1,7<br><br>1,00<br><br>0,2 | 0,26<br><br>1,4<br>1,00<br><br>0,25<br><br>0,29 | 0,62<br><br>1,00<br>0,73<br>1,3<br>0,2<br><br>0,3<br>1,2<br>0,7<br>0,51 | 0,35<br><br>1,1<br><br>0,40<br>0,15<br><br>0,3<br>0,3 | 0,04<br>0,03<br>0,2<br>0,07<br>0,24<br>0,11<br>0,05<br>0,88<br>0,35<br>0,32<br><br>0,07<br>0,16<br>0,06<br>0,52<br>0,14<br>0,31<br>10 | 0,03<br><br>0,25<br><br><br><br>0,07<br><br>0,07<br><br>0,6<br>0,21<br><br>1,00 | 5<br><br><br><br><br>0,28<br>0,15<br>1,00<br>0,14<br><br><br>0,3 |    | 0,009<br><br>0,3<br><br>0,001<br><br>0,005 | 1,00<br>0,003<br><br><br><br>0,001<br><br>0,03 |



| 1                    |       | 2  | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9   |
|----------------------|-------|----|------|------|------|------|------|------|-----|
| Metilvinilcetonă     | 0,69  |    | 2    |      | 0,10 |      |      | 0,55 |     |
| Nitril acrilic       | 0,60  | 6  | 0,08 | 0    | 0,05 | 0,7  | 0,14 | 0,4  | 1,2 |
| Cloralilacetat       |       |    |      |      | 0,70 |      |      |      | 1,0 |
| Acrilat de etil      | 0,52  |    |      | 0,5  |      | 1,00 |      |      |     |
| Acrilat de butil     | 0,50  |    |      | 0,1  | 0,07 |      |      | 0,84 |     |
| Acrilat de metil     | 0,46  | 11 | 4,3  | 0,05 | 0,01 |      |      | 1,0  | 0,3 |
| N-Vinilcarbazon      | 0,41  |    | 8    |      |      |      |      | 0,02 | 0,2 |
| Izopropilzocianat    | 0,23  |    |      |      |      | 0,8  |      | 0,85 | 3,1 |
| Anhidridă maleică    | 0,23  |    |      |      | 0,30 |      |      | 9    | 4   |
| Clorură de viniliden | 0,22  |    |      | 0,26 | 0,2  |      | 0,03 | 1,00 | 2,5 |
| Vinilizocianat       | 0,16  |    |      |      |      |      |      | 1,5  | 5,6 |
| N-vinilpirolidonă    | 0,14  |    |      |      | 0,4  |      |      |      | 5   |
| N-Vinilsuccinimidă   | 0,13  |    |      |      |      | 3,1  |      | 1,4  | 9,5 |
| Norbornadien         |       |    |      |      | 0,74 |      |      | 1,4  | 10  |
| Vinilbenzoat         | 0,061 |    |      | 0,9  | 0,7  |      |      | 7    |     |
| Dietilmaleat         | 0,099 |    |      |      | 0,8  |      |      | 40   | 20  |
| Viniloxazolidinonă   | 0,057 |    |      |      | 0,8  | 2,3  |      | 1,35 | 8   |
| Clorură de alil      | 0,056 |    |      | 1,00 |      |      |      | 3,8  | 48  |
| Clorură de vinil     |       |    |      |      | 1,00 |      | 0,45 | 3    | 10  |
| Vinilstearat         | 0,034 |    |      |      | 0,74 |      |      | 3,8  |     |
| Vinilpinonat         | 0,034 |    |      |      | 1,5  |      | 1,00 | 3,0  |     |
| Țter alilvinilic     | 0,032 |    |      |      |      | 3,2  |      | 3,2  |     |
| Țtenă                | 0,030 |    |      |      | 3,6  |      |      |      | 17  |
| Alilacetat           | 0,028 |    |      |      | 1,2  |      |      | 6,6  | 23  |
| Acetat de vinil      | 0,026 | 50 |      | 0,7  | 1,7  |      |      |      | 20  |
| Trifluorcloretenă    | 0,020 |    |      |      | 2,5  |      |      | 4    | 75  |
| Tricloretenă         | 0,002 |    |      |      |      |      |      | 17   | 100 |

monomerii zonelor II, IV cu cei din I, III. Totuși comparînd perechile I-III și II-IV se constată că cea mai mare tendință de copolimerizare se va manifesta între monomerii din zone diferite. Astfel, un monomer din zona I va copolimeriza mult mai ușor cu un altul din zona III decît din

Tabela 135

Variația valorilor  $Q$  și  $e$  a cîtorva monomeri în diferite sisteme de copolimerizare [143]

| Monomerul ( $M_1$ ) | Comonomerul         | $Q(M_1)$ | $e(M_1)$ |
|---------------------|---------------------|----------|----------|
| Nitril acrilic      | Clorură de vinil    | 0,37     | 1,3      |
|                     | Stiren              | 0,44     | 1,2      |
| Acetat de vinil     | Acetat de vinil     | 0,67     | 1,0      |
|                     | Clorură de vinil    | 0,10     | -0,5     |
|                     | Acrilat de metil    | 0,028    | -0,3     |
|                     | Metacrilat de metil | 0,026    | -0,4     |



(continuarea tablei 134)

| 10                       | 11  | 12          | 13  | 14         | 15   | 16         | 17                                | 18   | 19  | 20   | 21           | 22   |
|--------------------------|-----|-------------|-----|------------|------|------------|-----------------------------------|------|-----|------|--------------|------|
| 0,7<br>0,7               |     | 1,00<br>1,8 | 1,6 | 1,1<br>1,0 | 2,7  | 0,6<br>0,9 | 0,6<br>1,00                       | 0    | 1,4 |      |              |      |
| 1,00                     | 1,3 | 1,6         | 0   | 0,58       |      | 1,00       | 1,1<br>1,2<br>1,3                 |      | 1,3 | 0,94 |              |      |
| 0,05<br>0,7<br>2,8       |     |             |     |            |      |            | 0,24<br>6                         |      |     |      |              | 45   |
| 0,8<br>1,4<br>0,3<br>4,2 | 3   | 1,8         |     |            |      | 0,46       | 0,9<br>0,19                       | 0,05 | 4,9 |      | 0,02         | 0,05 |
|                          |     |             |     | 1,3        |      |            | 0,54<br>0,67<br>5                 |      |     |      |              | 0,10 |
| 8,5<br>5                 |     | 8,3         |     |            |      | 6<br>4,4   | 12<br>5<br>3,6<br>4<br>3,4<br>0,7 | 0,47 |     | 5,0  | 0,01         | 0,6  |
| 3,3<br>11<br>5           |     |             |     |            |      | 12         |                                   | 10   |     |      |              |      |
| 9                        | 20  | 7,3         | 3,3 | 2          | 0,01 |            | 5                                 | 0,44 |     |      | 0,01<br>1,00 | 0,11 |
| [33                      |     |             |     |            |      |            | 67                                |      |     |      |              |      |

prima căci între asemenea perechi se vor exercita afinități bazate pe încărcări electrostatice inerente, rezultând din valorile opuse ale lui  $e$ . În figura 133 zonele I-III și II-IV sînt separate printr-o bandă verticală hașurată, situată la o valoare  $Q$  de aproximativ 0,3, iar axa  $Q$  delimitează zonele I-II și III-IV.

Se cunosc încercări de a îmbunătăți schema  $Q-e$  prin atribuirea de valori diferite pentru monomer și radical, celor doi parametri. Totuși erorile experimentale înregistrate la determinarea lui  $r$ , reduc orice avantaj al unei asemenea intervenții [758].

S-a efectuat de asemenea o adaptare a acestei scheme care implică folo-

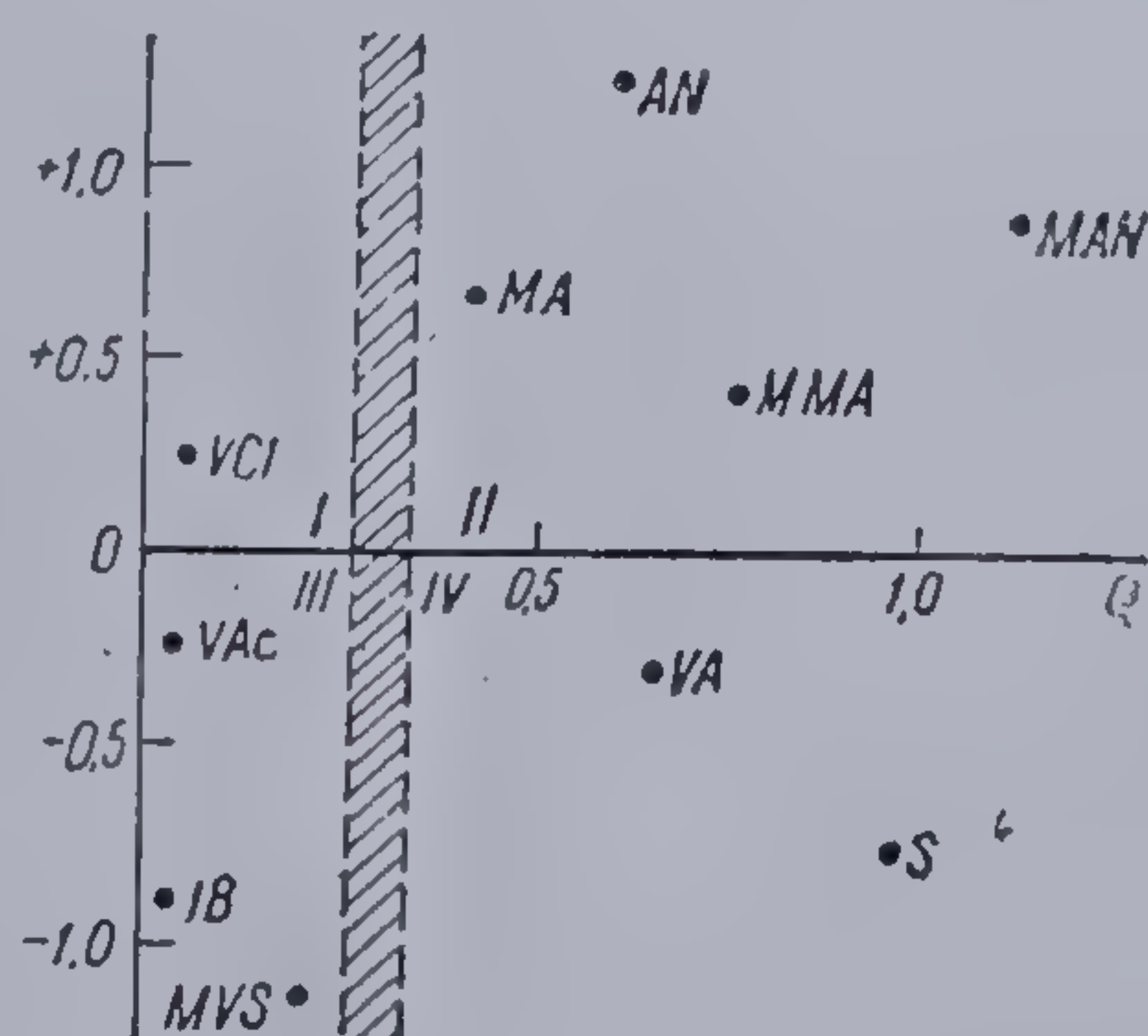


Fig. 133 Harta  $Q-e$ : MVS — metilvinil-sulfură; IB-izobutilenă; VA-vinilacetilenă; VCl-clorură de vinil; AN-acrilonitril; MAN-metilacrilonitril; VAc-acetat de vinil; S-stiren; MMA-metacrilat de metil; MA-acrilat de metil [143]



sirea celor doi parametri independent de temperatură. Schema  $Q-e$  a fost aplicată cu succes la reacțiile de transfer de lanț [759].

Ulterior, s-au întreprins eforturi spre a conferi acestei scheme baze teoretice mai bine fundamentate utilizând calculele orbitalilor moleculari. Valorile  $P$  și  $Q$  s-au legat de energiile de localizare [760—763], iar produsul  $e_1e_2$  de energia de stabilizare a stării de tranziție [760, 761].

S-a arătat de asemenea [764] că ecuația *Alfrey-Price* poate fi derivată în baza teoriei orbitalilor moleculari, iar relațiile obținute utilizate în interpretarea și discuția schemei  $Q-e$ .

Importanța reactivităților relative rezultând din schema  $Q-e$  reiese din tabela 136 cuprinzând capacitatea de reacție a cinci monomeri față de doi radicali diferiți, considerați standard— cel provenind din poli(acetatul de vinil) nestabilizat prin conjugare și cel al polistirenului stabilizat prin rezonanță. În consecință, reacțiile de adiție specifice primului nu sînt afectate de efecte polare exprimate prin  $e$ , ordinea reactivității fiind determinată în întregime de efectele de rezonanță și crescînd proporțional cu valorile  $Q$ :

Tabela 136

Reactivitățile relative ale cîtorva macroradicali cu monomeri avînd diferite caracteristici polare [143]

| Monomerul $Q(e)$                 | Radicalul |      |
|----------------------------------|-----------|------|
|                                  | PSt•      | PVAĈ |
| Stiren (1,0—0,80)                | 55        | 100  |
| Metacrilat de metil (0,74, 0,40) | 110       | 67   |
| Nitril acrilic (0,60, 1,20)      | 138       | 17   |
| Clorură de vinil (0,044, 0,20)   | 3         | 3    |
| Acetat de vinil (0,026—0,22)     | 1         | 1    |

În cazul radicalului polistiril, reactivitatea este puternic influențată de efectele polare, astfel că ordinea de reacție cu cei cinci monomeri din tabelă va fi determinată de valorile  $e$ , crescînd cu creșterea valorilor sale pozitive.

### 2.6.2.3. Influența factorilor sterici

Un exemplu concludent ce dovedește importanța *factorilor sterici* pentru copolimerizare este cel al seriei monomerilor olefinici conținînd clorul fixat în 6 poziții diferite (tabela 137).

Reactivitățile relative ale acestor monomeri față de diferiți radicali se prezintă în raport cu clorura de vinil luată etalon. Se constată că introducerea unui al doilea atom de clor în poziția  $\alpha$  a clorurii de vinil crește puternic reactivitatea acestui monomer, comparativ cu cea a clorurii



Tabela 137

Temperatura de plafon a copolimerizării alchenelor cu SO<sub>2</sub> [143]

| n-Alchene      | T <sub>p</sub> <sup>*)</sup> °C | Alchene ramificate  | T <sub>p</sub> °C | Alchene interne         | T <sub>p</sub> °C |
|----------------|---------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Etilenă        | 135                             | <i>i</i> -Butilenă  | 4,5               | <i>Trans</i> butilenă-2 | 33                |
| Propilenă      | 90                              | 2-metil-pentilenă-1 | -34               | <i>Cis</i> butilenă-2   | 36                |
| Butilenă-1     | 64                              | 3-metil-butilenă-1  | 36                | Pentilenă-2             | 8                 |
| Pentilenă-1    | 63                              | 4,4 dimetil-        | —                 | Ciclopentilenă          | 102,5             |
| Hexilenă-1     | 60                              | Pentilenă-1         | 14                | Ciclohexilenă           | 24                |
| Hexadecilenă-1 | 69                              |                     |                   |                         |                   |

\* T<sub>p</sub> — Temperatura de plafon

de vinil, atribuită stabilizării prin rezonanță datorită prezenței atomului de clor. De asemenea sînt importante în acest caz și efectele polare demonstrate prin reactivitatea crescută a clorurii de viniliden față de un radical bogat în electroni ca cel aparținînd stirenului sau acetatului de vinil, comparativ cu cea raportată la un monomer sărac în electroni, cum ar fi nitrilul acrilic. Spre deosebire de această comportare atomul de clor prezent în poziția β a clorurii de vinil ca în dicloretilenă simetrică imprimă o importantă scădere a reactivității acestui monomer. Reacția de adiție se produce în acest caz la un atom de carbon *ecranat steric* de un atom de clor. Pe aceeași bază se explică diferența în reactivitate a monomerilor *cis* și *trans*. De cele mai multe ori, monomerul cu structură *trans*, deși mai stabil termodinamic, este mai reactiv în procesele de adiție, comparativ cu cel *cis* acesta din urmă nefiind capabil să ia o conformație planară favorabilă stabilizării radicalului format în starea de tranziție.

*Efectul steric negativ* produs de un substituent voluminos, prezent la un anumit atom de carbon, care în etapa de creștere generează o nouă legătură covalentă; se evidențiază și prin compararea reactivității triclor — și tetracloretilenei în raport cu clorura de viniliden. Pe de altă parte, avantajul reactivității unui monomer în care clorul nu este angajat în efectul împiedecării sterice, rezultă prin compararea tricloretilenei cu dicloretilena simetrică (tabela 136).

*Fenomenul influenței temperaturii de plafon sau limită*, considerat în genere ca o manifestare a efectelor sterice se ia de asemenea în considerare la caracterizarea reacțiilor de copolimerizare. Se observă că monomeri ce posedă temperatură de plafon coborîtă la homopolimerizare, pot fi totuși bine copolimerizați peste această temperatură. Astfel α — metilstirenul și anhidrida maleică vor copolimeriza ușor deși primul nu formează homopolimer cu masă moleculară mare mai sus de temperatura camerei (temperatura de plafon = 61°C). Cel de al doilea de asemenea nu generează compuși macromoleculari din cauza efectelor sterice deja amintite. Un caz interesant, intens studiat, în care fenomenul temperaturii de plafon și efectele sterice sînt predominante este cel al copolimerizării alchenelor cu bioxidul de sulf. Aceste componente formează copolimeri azeotropi prin reacții inițiate radicalic, ai căror mase moleculare sînt în principal determinate de structura și temperatura de plafon ce caracterizează alchena [765, 766].

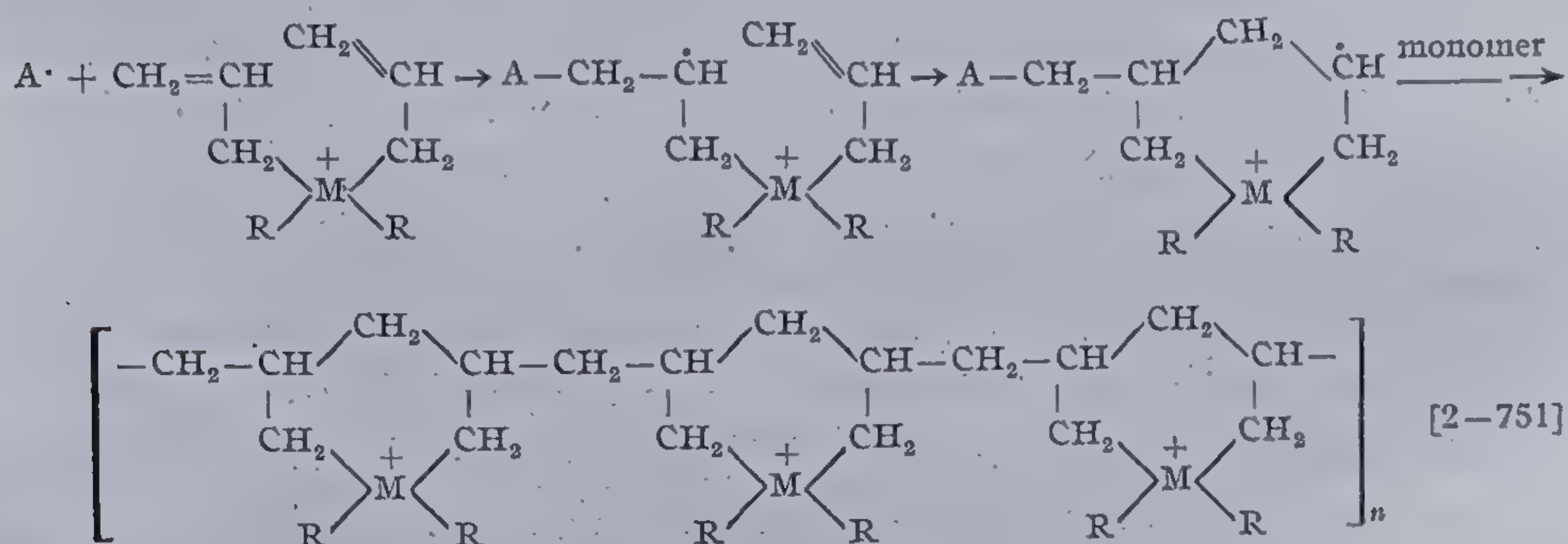


Temperatura de plafon depinde, așa cum rezultă din tabela 137 de numărul și mărimea substituenților fixați direct de dubla legătură. Monomerii ce conțin doi substituenți voluminoși la unul dintre atomii de carbon dublu legați nu copolimerizează cu bioxidul de sulf la temperaturi mai mici de  $-80^{\circ}\text{C}$ . Printre aceștia se numără: 2-etilbutilena-1, 2-etilhexilena-1 și 2-metilbutilena-2. În contrast, olefinele disubstituie simetric copolimerizează cu ușurință (tabela 137).

Efectul steric produs de 2 substituenți voluminoși, prezenți în alchenele 1,1 disubstituie, este de asemenea relevat de căldura de polimerizare. Astfel la copolimerizarea nitrilului acrilic cu metacrilatul de metil, cantități mici din cel de al doilea monomer reduc sensibil căldura de reacție sub cea a homopolimerizării nitrilului acrilic [767].

## 2.7. POLIMERIZAREA DIENELOR NECONJUGATE (CICLOPOLIMERIZAREA)

Timp îndelungat s-a considerat că prin polimerizarea diolefinelor neconjugate rezultă exclusiv polimeri insolubili, reticulați, așa cum formulaseră încă în anul 1935 H. Staudinger și W. Heuer [767]. Totuși, în 1951 G. M. Butler și F. L. Ingley [768] au stabilit că sărurile cuaternare de amoniu ale dialilului, polimerizează în soluție apoasă, conducând la polimeri solubili, ce nu prezintă *gel*. Ulterior s-a dovedit că aceste substanțe se caracterizează printr-un grad redus de nesaturare sau sînt complet saturate. Pentru a explica formarea polimerilor solubili, *liberi de gel*, G. M. Butler și R. J. Angelo [769] au preconizat pentru sistemul amintit o nouă reacție de propagare în care ambele duble legături diolefinice să se consume:



În esență acest tip de polimerizare reprezintă o reacție intra-intermoleculară, observată în special la anumite diene 1,5 și 1,6, prin care se formează un compus macromolecular conținând unități structurale ciclice. Termenul de *ciclopolymerizare*, deși în oarecare măsură ambiguu s-a introdus în chimia polimerilor pentru a descrie un atare proces [771]. El s-a extins ulterior și pentru polimerizări de alte tipuri, implicînd formarea structurilor ciclice [772].



În schema [2—751], prima etapă are un caracter intermolecular iar cea de a doua reprezintă o reacție intramoleculară de ciclizare, decurgând între un radical și dubla legătură existentă în aceeași unitate structurală. În consecință apare un nou radical cu caracter ciclic, capabil de creștere ulterioară. G. M. Butler și R. J. Angelo au denumit acest mod de dezvoltare a reacției prin termenul de *creștere alternativ inter-intramoleculară*. În ultimul timp însă termenul de ciclopimerizare a găsit o utilizare mai largă. Inițial, el se limita la polimerizarea diolefinelor neconjugate, caracterizate prin duble legături terminale, iar ulterior s-a extins și la alte tipuri de monomeri, conținând funcțiuni reactive capabile de ciclizare (dialdehide, diizocianați, diepoxizi și monomeri cu legături triple neconjugate). Astfel în această categorie de reacții poate fi inclusă polimerizarea monomerilor ciclici de tipul norbornadienelor, 1,4 dimetilciclohexanului, etc. care implică o *reacție transanulară* ca parte componentă a creșterii. Recent se cercetează din ce în ce mai intens copolimerizarea, punându-se bazele ciclocopolimerizării.

De la descoperirea ciclopimerizării și pînă în prezent s-au acumulat numeroase date experimentale, dar multe aspecte ale procesului nu sînt încă clare. Din acest motiv în paragraful de față se va dezvolta în principal ciclopimerizarea radicalică a diolefinelor neconjugate și se vor aminti doar celelalte posibilități semnalate în literatură [772]. De altfel, în cadrul ciclopimerizării radicalice s-au efectuat studii cinetice în măsură să verifice mecanismele propuse.

Între concluzia lui H. Staudinger [767] că diolefinele polimerizează exclusiv în sensul reticulării și descoperirea lui G. M. Butler toate eforturile experimentale s-au concentrat asupra descrierii cantitative a reticulării. Astfel, P. J. Flory [772-775], W. H. Stockmayer [776, 777], C. Walling [778] au cuprins cantitativ reacțiile de polimerizare, copolimerizare și vulcanizare, subliniind că într-un *sistem monodispers* gelifierea apare atunci cînd există cel puțin o grupă capabilă de reticulare la fiecare *moleculă start*, iar într-unul *polidispers* ea apare atunci cînd greutatea moleculei primare îi revine cel puțin o *unitate reticulantă*. Prin unitate reticulantă autorii înțeleg o moleculă de diolefină neconjugată, dublu reacționată.

Calculele cinetice reprezentînd relații între concentrația monomerilor și parametri specifici reticulării au pornit de la presupunerea că cele două legături ale monomerilor divinalici sînt de egală reactivitate și în consecință întregul proces trebuie să fie descris statistic pe baza gradului de conversie al dublelor legături și lungimea lanțului primar.

La un moment dat C. Walling [778] a constatat în lucrările sale o neconcordanță între valoarea conversiei obținute experimental și cea dedusă, trebuind să admită că masa moleculară, medie gravimetrică este de fapt mai mică decît cea așteptată. În efortul de a se reconcilia teoria și experimentul s-au analizat critic presupunerile făcute la tratarea statistică a cineticii, precum și cele referitoare la natura fizică și chimică a sistemului. Cu această ocazie importanța reacțiilor de ciclizare a fost reconsiderată.



Un dezacord similar între valoarea punctului de gel obținută experimental și cea teoretică s-a înregistrat și în domeniul policondensării, ceea ce a eliminat îndoiala asupra datelor experimentale, punând sub semn de întrebare concepția teoretică.

Într-o manieră elegantă W. H. Stockmayer și L. L. Weil [779] au găsit motivul discordanței ce se manifestă la numeroase sisteme de policondensare și anume formarea structurilor ciclice. Acești autori au efectuat o serie de policondensări stoichiometrice ale acidului adipic cu pentaeritrită, la diferite concentrații, stabilind variația punctului de gel, cu concentrația monomerului. Rezultatele s-au reprezentat în funcție de reciproca concentrației, s-au extrapolat grafic la o concentrație infinită, determinându-se astfel, punctul de gel prezis teoretic ( $0,578 \pm 0,005$  găsit, 0,577 teoretic).

Această lucrare a demonstrat de fapt că motivul discordanței dintre teorie și experiment a fost omiterea procesului ciclizării în calculele teoretice.

În domeniul polimerizării T. Holt și W. Simpson [780—782] au observat primii că pot fi obținuți polimeri complet solubili din monomeri dialilici; această remarcă precede lucrarea lui G. M. Butler. Acești autori, deși au obținut o serie de informații în sprijinul ciclizării n-au făcut din acestea un scop în sine al cercetărilor lor. Ei au arătat totuși că monomerii de tipul esterilor dialilici (tabelele 138—140) evoluează în sensul formării ciclurilor mici după schema [2—752].

R. N. Howard [783] a calculat proporția grupelor ciclizate la un proces de polimerizare liniară folosind un model matematic ce ia în considerare distanța dintre grupele reactive. Numeroase lucrări — pînă la cele

Tabela 138

Polimerizarea esterilor dialilici la 80° [781]

| Monomerul             | Conversia<br>(estimată)<br>% | Numărul de<br>legături duble<br>reacționate<br>pe lanț* | Nesaturarea**<br>polimerului<br>% | Mărimea<br>ciclului |
|-----------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------|
| Dialilcarbonat        | 20                           | 20,4  | 74,2                              | 8                   |
|                       | 10                           |   | 78,6                              |                     |
| Dialiloxalat          | 16,5                         | 20,0  | 78,8                              | 9                   |
|                       | 20,0                         | 20,0  | 79,6                              |                     |
| Dialilmalonat         | 21,0                         | 20,0  | 79,4                              | 10                  |
| Dialilsuberat         | 23,0                         | 20,4  | 73,0                              | 11                  |
|                       | 23,0                         |   | 74,4                              |                     |
| Dialilglutarat        | 23,0                         |   | 79,2                              | 12                  |
| Dialiladipat          | 23,0                         | 19,3  | 78,4                              | 13                  |
| Dialilazelat          | 23,0                         |   | 82,6                              | 16                  |
| Dialilsebacat         | 21,0                         | 19,6  | 80,6                              | 17                  |
| Dialil o-difenilat    | 23,0                         | 15,3  | 58,0                              |                     |
| Dialilftalat          | 22,2                         | 19,8  | 59,0                              |                     |
|                       | 23,5                         | 21,5  | 51,0                              |                     |
| Dialilizoftalat       | 23,3                         | 20,0  | 84,4                              |                     |
| Dialiltereftalat      | 23,6                         |   | 98,0                              |                     |
|                       | 23,6                         |   | 82,0                              |                     |
| di-β-metalil-o-ftalat | 22,5                         |   | 59,4                              |                     |
| di-β-metalil-carbonat | 23,0                         |   | 72,6                              |                     |

\* Duble legături; \*\* Grupe nesaturate exprimate ca procente de unități reactive în polimer



Tabela 139

## Polimerizarea dialil-o-ftalatului [781]

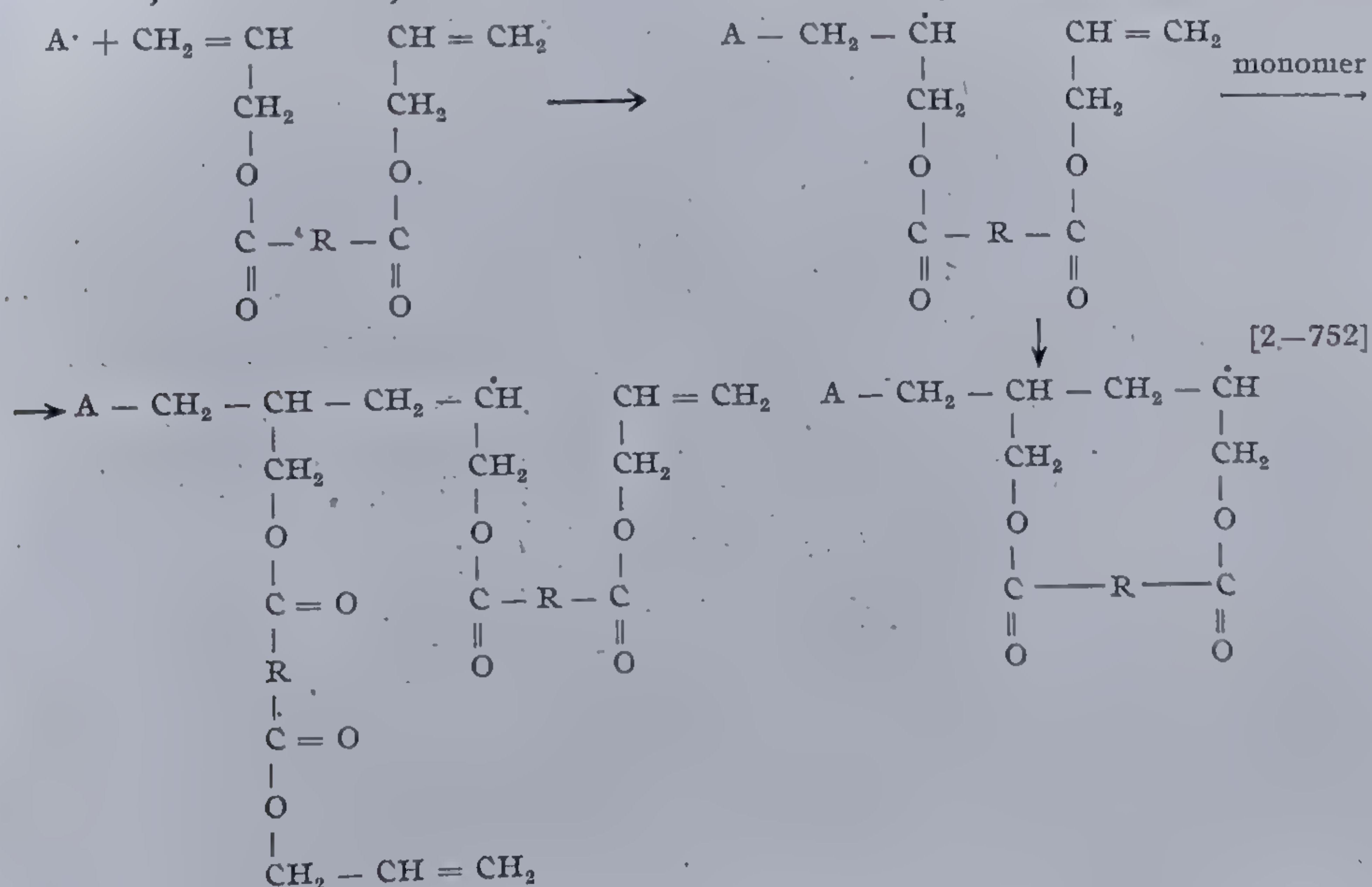
| Temperatura<br>°C | Concentrația monomerului<br>mol/l la 80°C | Peroxid de benzoil %<br>față de monomer | Nesaturarea polimerului<br>% |
|-------------------|---|---|------------------------------|
| 60                | 4,34 (bloc)                               | 2                                       | 53,4                         |
| 80                | 4,34 (bloc)                               | 2                                       | 52,0                         |
| 100               | 4,34 (bloc)                               | 1                                       | 50,8                         |
| 80                | 4,34                                      | 1                                       | 52,0                         |
| 80                | 3,20                                      | 2                                       | 50,6                         |
| 80                | 2,11                                      | 4                                       | 42,8                         |
| 80                | 1,25                                      | 4                                       | 32,0                         |

Tabela 140

## Dependența nesaturării de conversie la ciclopimerizarea poli(dialil o-ftalatului) [781]

| 60°C                  |              | 80°C                  |              |                       |              |
|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| 2% peroxid de benzoil |              | 1% peroxid de benzoil |              | 2% peroxid de benzoil |              |
| % conversie           | % nesaturare | % conversie           | % nesaturare | % conversie           | % nesaturare |
| 3,15                  | 57,6         | 6,7                   | 56,0         | 4,5                   | 58,6         |
| 8,75                  | 52,4         | 15,6                  | 53,2         | 11,1                  | 56,6         |
| 16,75                 | 53,0         | 22,2                  | 52,0         | 19,9                  | 55,6         |
| 23,3                  | 53,4         |                       |              | 21,5                  | 51,6         |

realizate de M. Butler și colab. au arătat posibilitatea ciclizării pe calea reacțiilor inter- și intramoleculare ce ar însoți reticularea [784]:

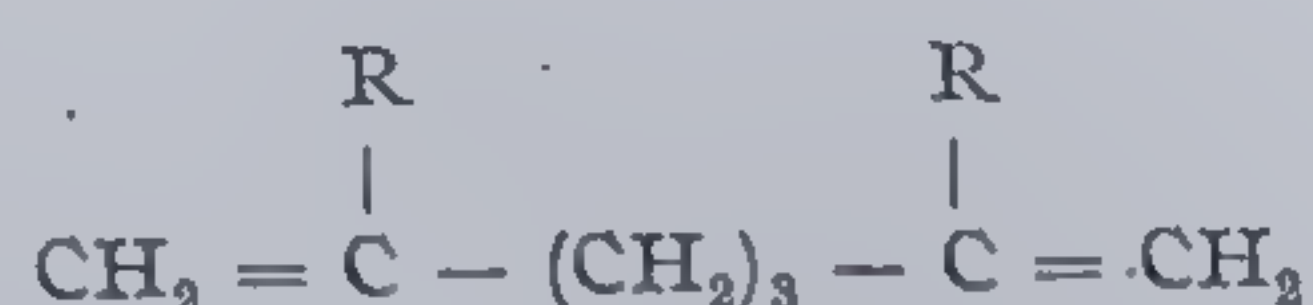




După anul 1949 G. B. Butler și colab. [795—797] au polimerizat diferite săruri de amoniu cuaternare multifuncționale (bromură de trialil benzil amoniu, bromură de tetraalilamoniu, bromură de trialilbutil, etc.) obținând polimeri reticulați. În 1951 G. M. Butler și F. L. Ingley au observat pentru prima dată că polimerizarea monomerilor conținând două grupe alil conduce la compuși macromoleculari solubili în apă, nerețiculați.

### 2.7.1. Ciclopolimerizarea radicalică

C. S. Marvel și R. D. Vest [799] au extins reacția lui Butler la polimerizarea radicalică a acidului 2,6 dimetilenpimelic și a esterilor săi metilici și etilici, cu inițiatori radicalici. În genere ei au folosit monomeri cu structura [800]:



în care



$\alpha, \alpha'$ -dimetilenadipatul a manifestat tendința de a forma ușor cicluri de cinci termeni prin reacții de polimerizare inițiate radicalic. Deși asemenea cicluri se sintetizează mai greu decât cele formate din 6 termeni, analiza cantitativă în domeniul infraroșu a dovedit că mai mult de 90% din unitățile monomere s-au încatenat ciclic, unitatea structurală dominantă fiind cea formată din cinci termeni.

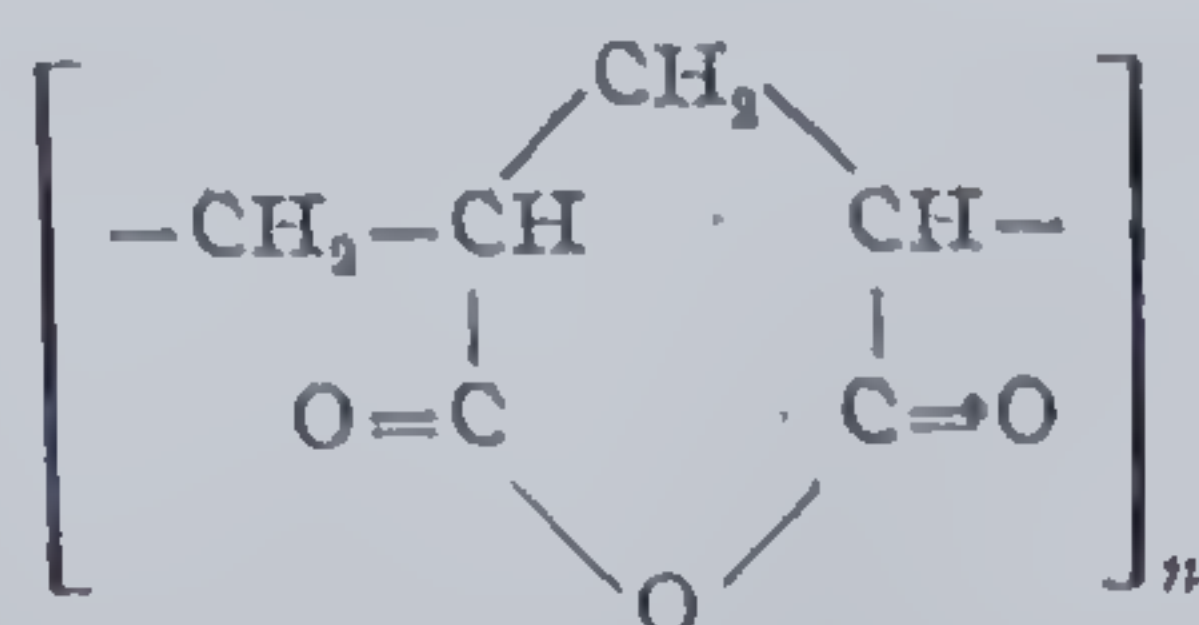
Ciclopolimerizarea radicalică s-a extins la numeroase sisteme conținând diene simetrice sau asimetrice, conducând la polimeri solubili cu unități structurale ciclice formate din 5,6 sau 7 termeni.

A. Crawshaw și G. B. Butler [801] și J. F. Jones [802, 803] au descris independent polimerizarea anhidridei acrilice, în diferite condiții conducând la polimeri solubili. Anhidrida acrilică s-a polimerizat în bloc, sau în soluții benzenice, polimerul fiind caracterizat printr-o nesaturare neglijabilă, masa moleculară depășind 95.000. Peroxizii organici s-au dovedit buni inițiatori ai polimerizării radicalice cu aceste sisteme.

Poli(anhidridele) acrilice reprezintă pulberi albe, termoplastice, ușor higroscopice și solubile în câțiva solvenți organici, proprietăți ce demonstrează natura lor macromoleculară liniară. Spectrele IR atestă slabe benzi de absorbție la 5,5 și 5,65  $\mu$ , caracteristice carbonilului grupei anhidridice. Reacția de adiție a halogenilor (bromului) se produce doar în mică măsură dovedind că nesaturarea polimerului este neglijabilă. Prin hidroliza poli(anhidridei acrilice) cu apă se obține poli(acidul acrilic) având spectru IR identic cu al polimerului normal, plecând de la monomerul corespunzător. Aceste rezultate dovedesc că anhidrida acrilică polimerizează în soluție,



exclusiv prin alternare intermolecular — intramoleculară, compusul rezultat avînd structura:



Asemănător polimerizează pe cale radicalică anhidrida și acidul metacrilic. Cinetica ciclopolimerizării acestor monomeri a fost descrisă de către W. E. Gibbs și J. T. Murray care au găsit pentru viteza reacției de creștere o relație de forma:

$$v_2 = k[M]^{3/2}[A]^{1/2}$$

și o energie de activare de 23 și 24,8 Kcal/mol pentru anhidrida și respectiv acidul metacrilic. La concentrații ale monomerilor sub 20% în greutate, vîscozitatea intrinsecă a polimerilor este independentă de gradul de transformare. Peste 35% rezultă geluri tridimensionale chiar la concentrații relativ mici.

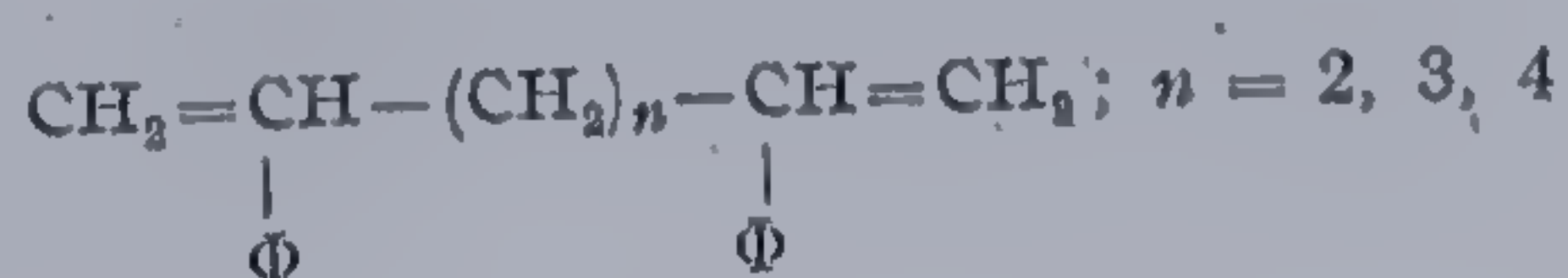
Cercetarea polimerizării  $\alpha,\omega$  dienelor indică capacitatea lor de a forma cicluri conținînd 7—21 atomi de carbon (tabela 141) [805]. Tendința de

Tabela 141

Polimerizarea  $\alpha,\omega$ -dienelor de tip:  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$  [804]

| Numărul de atomi în ciclu | Numărul mediu al fracțiunilor ciclizate (fc) în polimerul solubil (concentrație monomer 0,20 mol/l) |
|---------------------------|---|
| 5                         | 0,93  |
| 6                         | 0,93  |
| 7                         | 0,25  |
| 8                         | 0,09  |
| 9                         | 0,06  |
| 10                        | 0,10  |
| 11                        | 0,11  |
| 12                        | 0,11  |
| 14                        | 0,15  |
| 15                        | 0,15  |
| 17                        | 0,04  |
| 21                        | 0,08  |

ciclopolimerizare a monomerilor utilizați depinde de mărimea ciclului format și anume:  $6 > 5 \cong 7$  [806,807]. Monomerii utilizați se caracterizează prin formula generală:





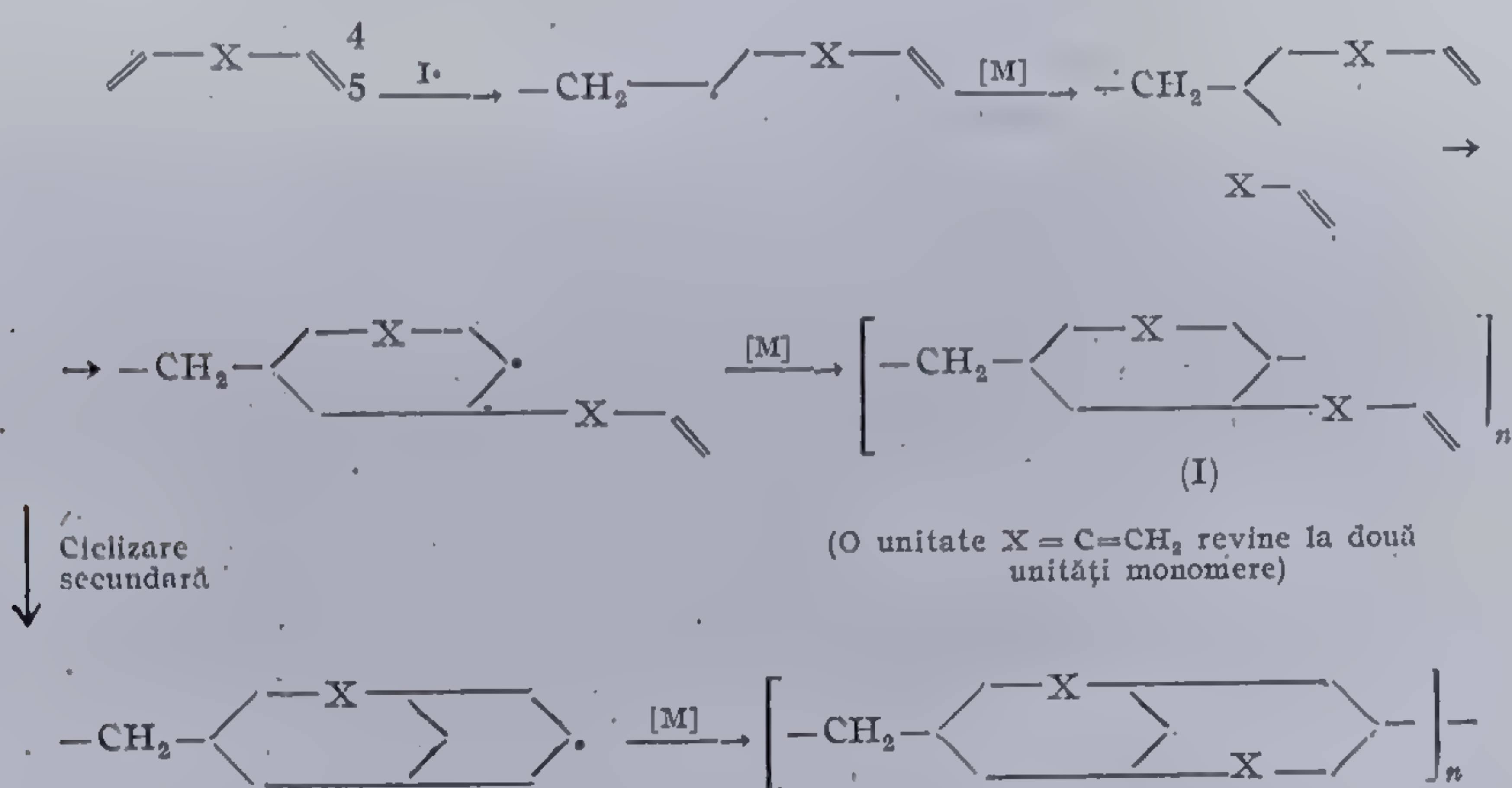
și s-au polimerizat în prezența catalizatorilor radicalici, cationici și anionici și de tip Ziegler-Natta, conducând la compuși macromoleculari, solubili, caracterizați printr-un grad mic de nesaturare.

Prin ciclopolimerizare radicalică s-au putut sintetiza polimeri conținând ca unități structurale oxidul de fosfor. Dialilfenilfosfinoxidul și dimetalilfenilfosfinoxidul sub acțiunea inițiatorilor radicalici se transformă în compuși macromoleculari cu masă moleculară redusă, solubili în etanol, dimetilformamidă și acid acrilic [808].

Polimeri cu mase moleculare mai mari se obțin prin ciclopolimerizarea sărurilor de dialil și dimetalil fosfoniu [809].

Ciclopolimeri solubili au fost de asemenea sintetizați de către S. G. Matsoian și colab. [810—823] prin polimerizarea radicalică a diferiților acetali divinilaromatici, alifatici, cetali alifatici sau viniletinilcarbinoli. Polimerii conțin în genere ca unitate structurală, cicluri de natura dioxanului, care au fost evidențiate cu ajutorul spectroscopiei IR. Unii acetali alifatici și aromatici s-au polimerizat și prin mecanisme cationice.

Ciclopolimerizarea dienei 1,4 reprezintă un caz special întrucât reacția radicalului sau ionului monomer către un ciclu de patru termeni este steric împiedecată. Ionul sau radicalul dimer pot totuși cicliza mai ușor, în schimb determină o reacție secundară, finalizată prin formarea unei structuri biciclice. Schema de reacție este în acest caz:

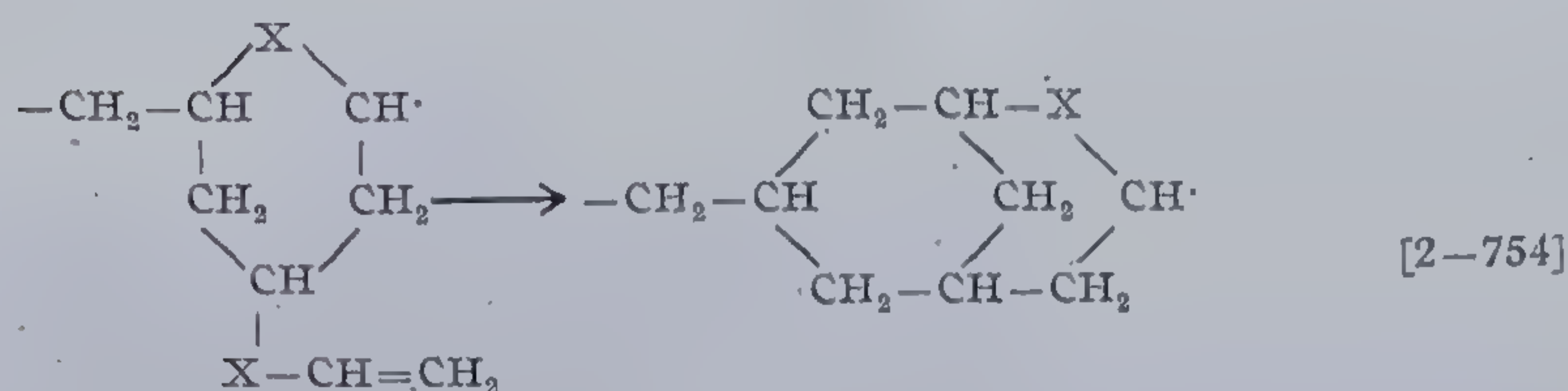
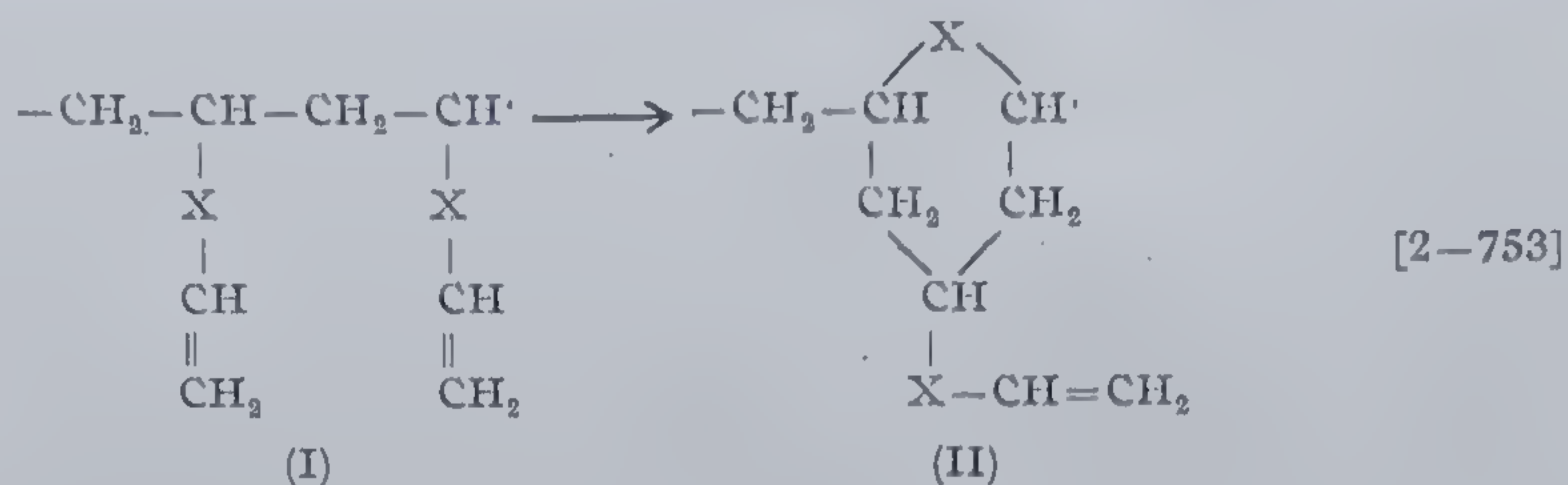


Deși ar fi fost de așteptat sinteza ciclurilor de șase termeni, substituienții voluminoși prezenți în pozițiile 1,5 ale monomerului, au determinat, prin închiderea pozițiilor 4 ale dimerului formarea unui ciclu de 5 termeni.

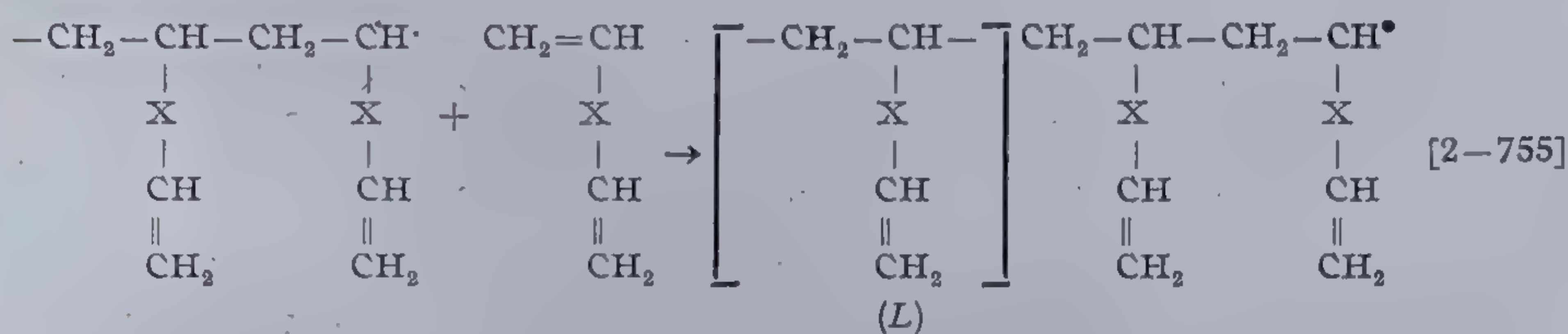
S. G. Matsoian și M. G. Avetian [824] au discutat ciclizarea câtorva monomeri substituiți de tip 1,4 — dien-3, condusă cu inițiatori radicalici, în soluție. Nesaturarea reziduală mică ( $\approx 25\%$ ) după părerea lui G. E. Ham [153] ar putea fi pusă pe seama ciclizării secundare definite în schema [2—752].



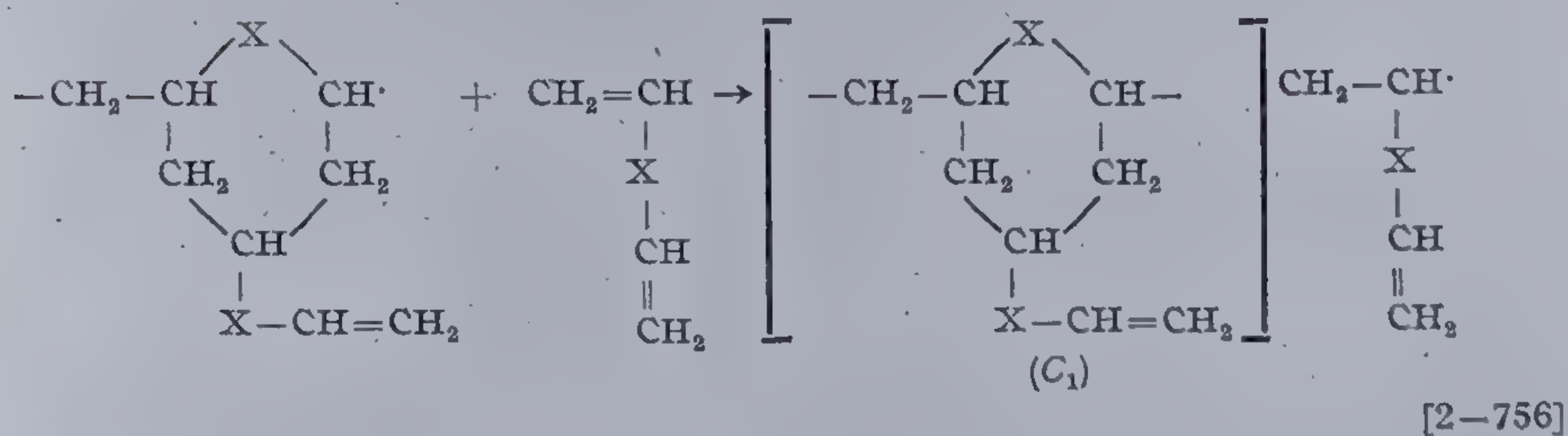
Cercetări mai recente exclud posibilitatea formării ciclurilor de patru termeni, dar le admit totuși pe cele de șase, care ar apărea prin reacții de forma [825]:



Atît radicalul (I) cît și (II) pot reacționa alternativ cu una din legăturile duble ale monomerului.



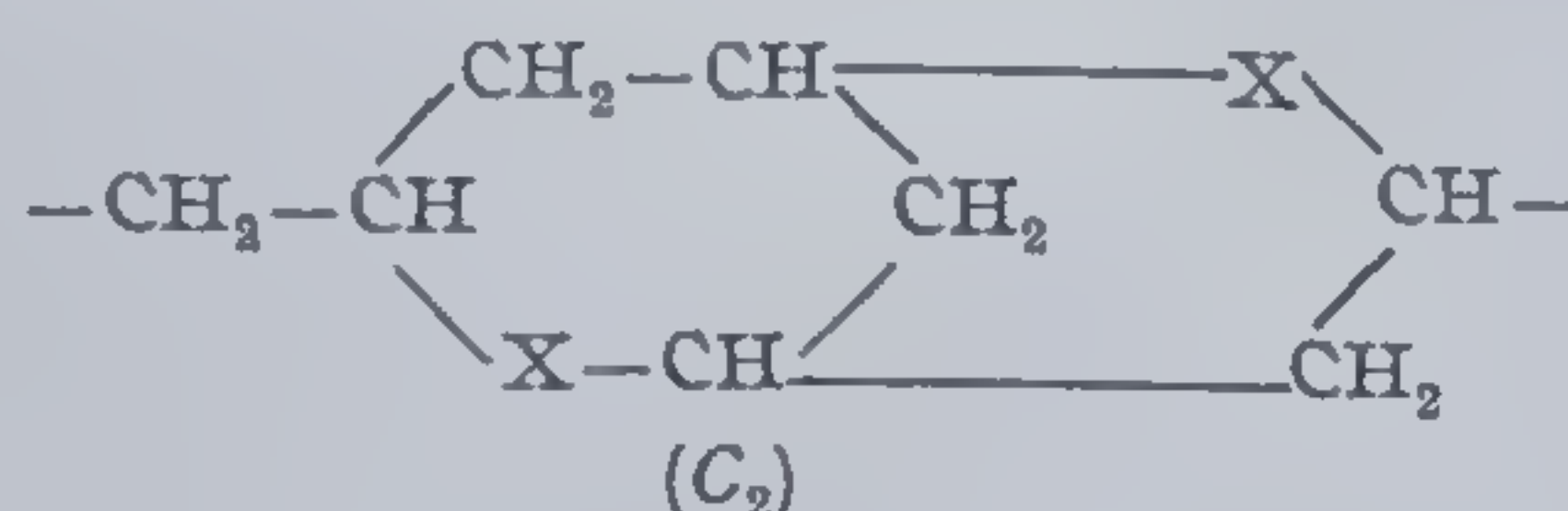
sau



Se vede că penultima reacție furnizează un macroradical ce conține o unitate structurală liniară, caracterizat prin nesaturare reziduală. Ultima reacție conduce la un radical format dintr-o unitate structurală ciclică (C<sub>1</sub>) și alta conținând o dublă legătură laterală.

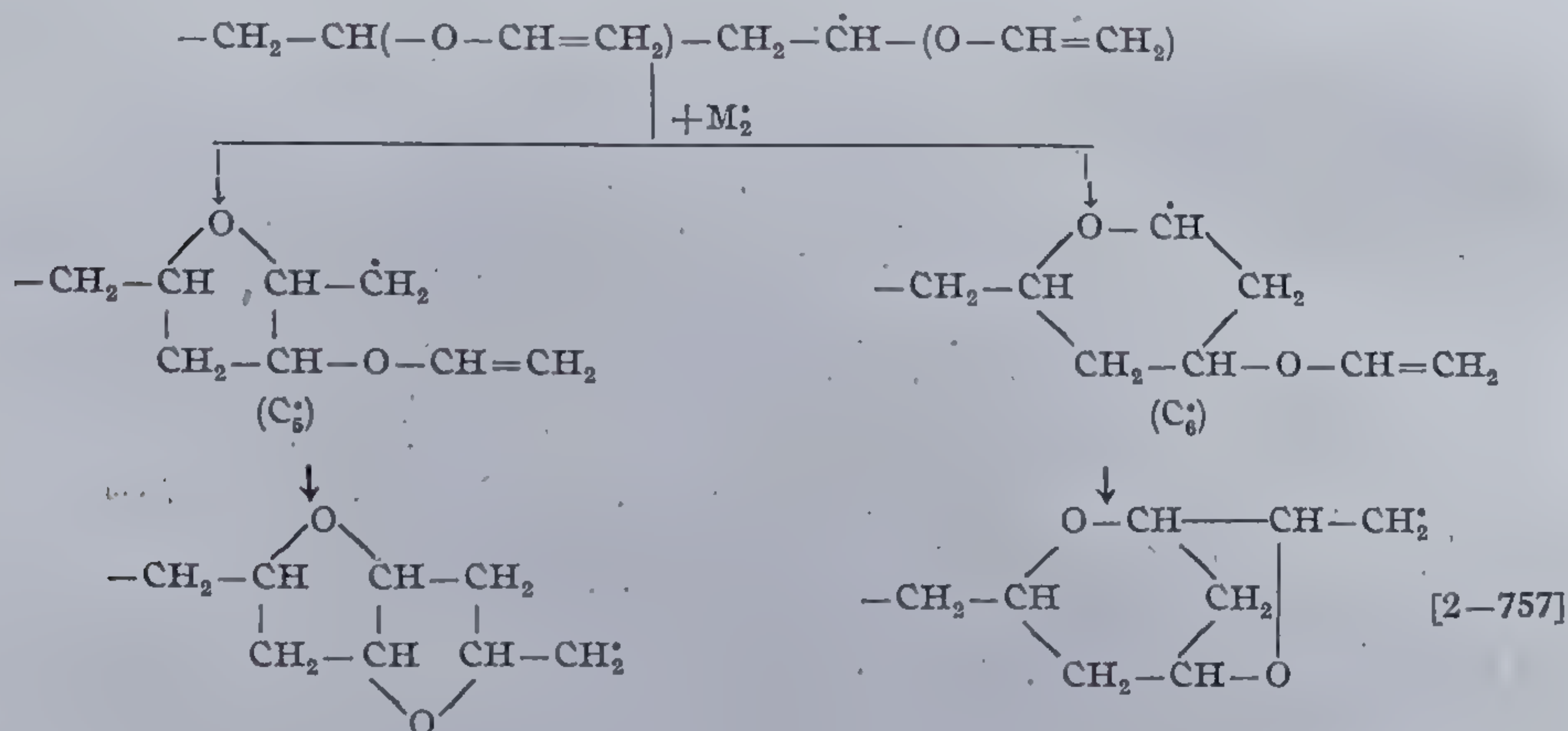


Prin interacțiunea radicalului monomer cu molecula monomerului se pot introduce pe lanțul macromolecular unități structurale biciclice ( $C_2$ ) regenerându-se astfel radicalul inițial:

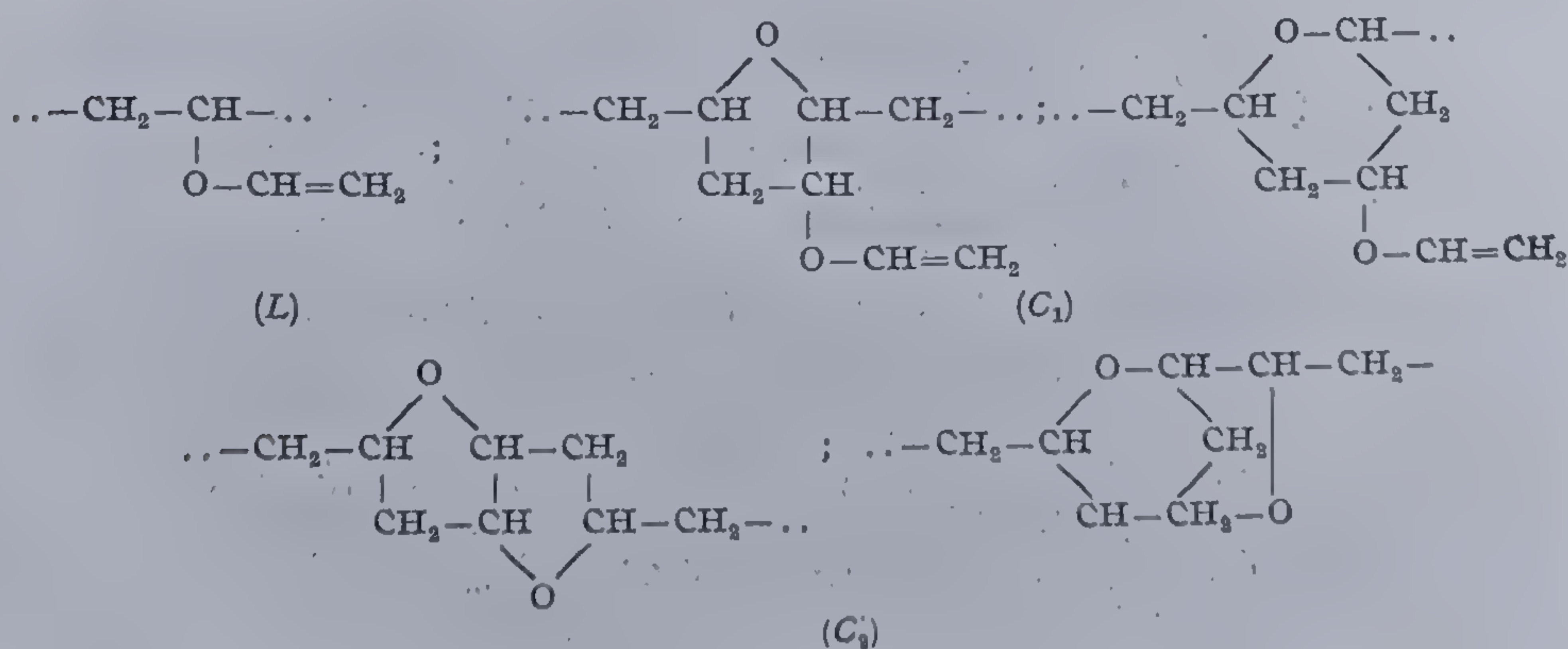


Ciclurile ( $C_1$ ) și ( $C_2$ ) sînt formate din două unități de monomer, în timp ce forma liniară ( $L$ ), conține una singură.

Deci, mecanismul radicalic al ciclopolimerizării dienei 1,4 angajează unități structurale liniare, mono- și biciclice. După C. A s o și S. U s h i o reacțiile ciclizării divinileterului spre exemplu, sînt:

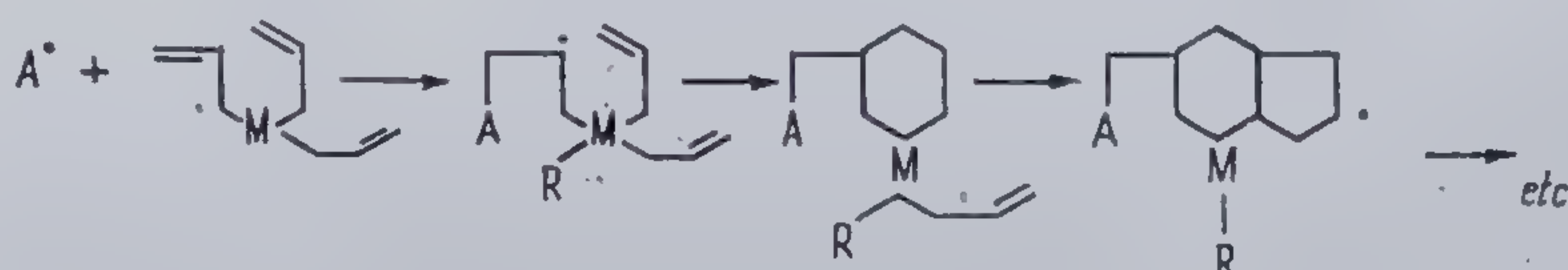


Întrucît radicalii  $M_2$ ,  $C_5$  sau  $C_6$  pot adăuga alternativ la diferite molecule de monomer este de așteptat ca unități structurale liniare, monociclice sau biciclice, să posede structura [826, 827]:





Formarea unităților structurale biciclice și triciclice în lanțul macromolecular a fost remarcată la polimerizarea monomerilor trialilici și tetralilici. Astfel, conducând polimerizarea radicalică a bromurii de trialilamoniu și tetraalilamoniu se obțin compuși macromoleculari solubili, nereticulați, puternic saturați. Gradele mici de nesaturare ca și absența reticulării pronunțate dovedesc apariția reacțiilor de creștere intramoleculară producând unități structurale biciclice și triciclice [828]:



Asemănător prin polimerizarea monomerilor de tip trivinileter  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O})_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{CH}, \text{PO}$ ) rezultă polimeri solubili cu o nesaturare reziduală neglijabilă de  $\simeq 0,05$  duble legături pe unitate structurală. Valorile mari ale nesaturării s-au explicat prin formarea structurilor biciclice [829].

#### 2.7.1.1. Cinetica ciclocopolimerizării radicalice

Cinetica ciclocopolimerizării radicalice este similară în multe privințe cu cea a polimerizării vinilice obișnuite [830]. Particularitățile ce o disting fundamental de aceasta privesc reacția de creștere neobișnuită. Procesul de ciclocopolimerizare a unui singur monomer, implică participarea a cel puțin două tipuri de macroradicali: cel rezultând din interacțiunea inițială a monomerului cu un radical inițiator oarecare și primul radical ciclic format. În consecință expresiile vitezei de polimerizare în acest caz sînt mai complicate decît la polimerizarea vinilică. Ele ar putea prezenta analogii cu viteza de copolimerizare vinilică în sistem binar [153].

De asemenea, din cauza lipsei informațiilor asupra modului de întrerupere a lanțului s-au emis mai multe posibilități pentru această etapă a reacției. Un număr mare de cercetări au fost rezervate monomerilor alilici care de obicei se întrerup printr-un mecanism de *transfer distructiv* [831]. În genere se admite atît întreruperea prin monoradicali cît și prin biradicali.

Pe lîngă descrierea vitezelor de polimerizare, un obiectiv important în tratarea cinetică a acestui tip de reacție a fost acela al stabilirii relațiilor pentru determinarea raportului constantelor caracteristice reacției de creștere liniară și prin ciclizare. Acest raport, împreună cu concentrația monomerului determină natura ciclică a polimerului și este din acest motiv de primă importanță.

Luînd în considerare cazul simplu al unui monomer simetric ce conține



două duble legături identice și suferă o ciclizare completă, schema cinetică poate fi exprimată prin:

*Descompunerea inițiatorului:*



*Inițierea*



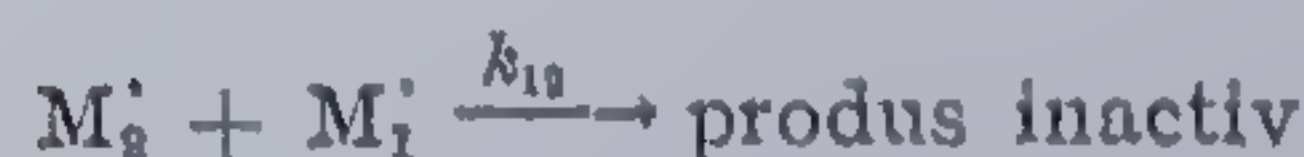
*Creșterea*



*Înteruperea:*



[2-759]



$I_2$  — inițiator disociabil termic;  $I\cdot$  — rest radicalic de inițiator;  $M_1$  — monomer diolefinic nereacționat;  $M_1\cdot$  — radicalul inițial obținut prin atacul lui  $I\cdot$  asupra lui  $M_1$ ;  $M_2\cdot$  — este un radical atunci când  $M_1$  ciclizează.  $[M_1]$  — numărul dublelor legături ale monomerului în mol/l.

Când lanțul cinetic este suficient de mare, numărul de legături consumate prin alte reacții decât cea de creștere poate fi neglijat, iar viteza de dispariție a dublelor legături este:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_c[M_1\cdot] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad [2-760]$$

—  $[DL]$  — concentrația dublelor legături.

Ca și în copolimerizarea vinilică, concentrațiile relative ale lui  $M_1$  și  $M_2$  nu se determină pe baza mecanismelor specifice inițierii și întreruperii, ci prin viteza cu care un capăt activ al lanțului se transformă într-un capăt activ de alt tip. În cazul de față un capăt de lanț activ  $M_1\cdot$  se transformă în altul de tip  $M_2\cdot$  prin reacție cu  $M_1$ . Viteza variației lui  $M_1$  în timp, se exprimă prin relația:

$$\frac{d[M_1\cdot]}{dt} = k_{21}[M_2\cdot][M_1] - k_c[M_1\cdot] \quad [2-761]$$

Dacă în timp, se instaurează un regim staționar, deci viteza de modificare a lui  $[M_1\cdot]$  este incomparabil mai mică decât cea de formare sau dispariție a lui  $M_1\cdot$ , rezultă:

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_c[M_1\cdot] \quad [2-762]$$

și

$$[M_1\cdot] = \frac{k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_c} \quad [2-763]$$



Introducând  $[M_1]$  în relația [2-760] se obține:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_{21} [M_2] [M_1] \quad [2-764]$$

În cazul în care  $k_c \gg k_{21} [M_1]$  este de așteptat ca întreruperea lanțului să se producă prin interacțiunea primară a radicalilor  $M_2$ . Aplicând condiția de staționaritate:

$$k_1 [I \cdot] [M_1] = k_{22} [M_2]^2$$

$$[M_2] = \left[ \frac{k_1 [I \cdot] [M_1]}{2k_{22}} \right]^{1/2} \quad [2-765]$$

și exprimând starea staționară pentru radicalii  $I \cdot$  obținem:

$$d[I \cdot] = 2fk_0[I_2] - k_1[I \cdot][M_1] = 0$$

$$[I \cdot] = \frac{2fk_0[I_2]}{k_1[M_1]} \quad [2-766]$$

Înlocuirea expresiei  $[I \cdot]$  în ecuația [2-765] și a celei rezultate, în ecuația [2-764], permite obținerea vitezei de dispariție a dublelor legături:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_{21} [M_1] (fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \quad [2-767]$$

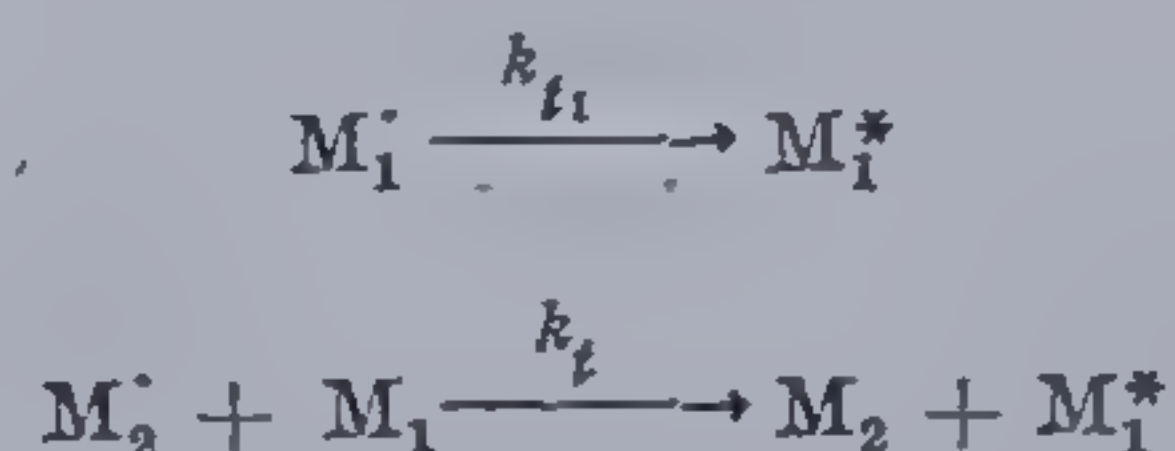
Dacă întreruperea se realizează prin interacțiune  $M_1 + M_2$ , viteza totală devine:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2(k_c k_{21} fk_0[I_2] [M_1] / k_{12})^{1/2} \quad [2-768]$$

iar în cazul întreruperii  $M_1 + M_1$ :

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_c (fk_0[I_2] / k_{11})^{1/2} \quad [2-769]$$

Ciclopolimerizarea simplă ce implică transfer de lanț distructiv drept reacție principală de întrerupere își complică schema cinetică prin:



asteriscul indică un radical stabilizat a cărui viteză de propagare este de fapt nulă.

Aplicând principiul stării staționare:

$$[M_1^*] = 2fk_0[I_2] / k_{t1} \quad [2-770]$$

$$[M_2^*] = 2fk_0[I_2] / k_t [M_1] \quad [2-771]$$



De multe ori atunci cînd lanțul cinetic este mic nu se poate neglija consumul dublelor legături în reacțiile de inițiere și întrerupere. Totuși cînd el este cel puțin 20, această aproximație este posibilă, fiind valabilă ecuația :

$$-\frac{d[DL]}{dt} = \frac{4k_cfk_0[I_2]}{k_{t1}} \quad [2-772]$$

pentru întreruperea de tip  $M_1$ , și

$$-\frac{d[DL]}{dt} = \frac{4k_{21}fk_0[I_2]}{k_t} \quad [2-773]$$

pentru cea de tip  $M_2 + M_1$ .

Dacă se ia în considerare consumul dublelor legături prin reacția de inițiere atunci :

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_1[I\cdot][M_1] + k_c[M_1\cdot] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

deoarece :

$$[I\cdot] = \frac{2fk_0[I_2]}{k_1[M_1]} \quad [2-774]$$

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2] + k_c[M_1\cdot] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad [2-775]$$

Pentru întreruperile de tip  $M_1$  și  $M_2 + M_1$ , ecuațiile vitezelor de reacție respective, devin :

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2][1 - 2k_{21}/k_{t1}] \quad [2-776]$$

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2][1 + 2k_{21}/k_t] \quad [2-777]$$

Expresiile caracteristice vitezei de ciclopimerizare ale proceselor simplificate sînt cuprinse în tabela 142.

Tabela 142

Expresiile tipice simplificate ale vitezei de ciclopimerizare [153]

| Reacția de întrerupere   | $-d[DL]/dt$   |
|--|---|
| $M_2\cdot + M_2\cdot$<br>$M_2\cdot + M_1\cdot$<br>$M_1\cdot + M_1\cdot$<br>$M_2\cdot + M_1\cdot$               | $2k_{21}[M_1](fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$<br>$2(k_c k_{21}fk_0[I_2][M_1]k_{12})^{1/2}$<br>$2k_c(fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}$ |
| — Cînd se include consumul legăturilor duble în reacția de inițiere  | $2fk_0[M_1](1 + 2k_{21}/k_{t1})$  |
| — Cînd nu se include $M_1$ (intramolecular) — incluzînd pierderea dublelor legături prin reacțiile de inițiere | $4k_{21}fk_0[I_2]/k_t$  |
| — Fără includere   | $2fk_0[I_2](1 + 2k_c/k_{t1})$<br>$4k_cfk_0[I_2]/k_{t1}$   |



Se consideră că modul de întrerupere cel mai important pentru diolefinele neconjugate este de tip  $M_2 + M_2$ .

Radicalul neciclizat prezintă în genere o grupă laterală relativ lungă la carbonul  $\beta$ . Radicalul ciclizat nu manifestă un asemenea efect steric în timpul reacției. Efectul substituentului fixat la carbonul  $\beta$ , la monomeri din seria acrilică, poate fi dedus prin compararea valorilor  $k_2$  și  $k_t$  pentru acilații de metil și butil spre exemplu (tabela 143).

Tabela 143

Constantele absolute ale vitezei de reacție pentru acilații de metil și butil [153]

| Monomerul        | $k_2$ la 80°C<br>l/mol/s | $k_t$ la 30°<br>l/mol/s $\times 10^{-4}$ |
|------------------|--------------------------|--|
| Acrilat de metil | 720                      | 8,2                                      |
| Acrilat de butil | 14                       | 0,009                                    |

Valoarea  $k_2$  este la acrilatul de butil de aproximativ 50 de ori mai mică comparativ cu a celui de metil ceea ce se pune pe seama împiedecărilor sterice care se manifestă în primul caz. Efectul substituentului voluminos este încă mai pronunțat asupra constantei vitezei de întrerupere. Rezultă că valoarea  $k_{11}$  diferă de  $k_{22}$  de aproximativ 200 de ori, tocmai datorită împiedicării sterice. Constanta vitezei de întrerupere prin reticulare ( $k_{12}$ ) va fi probabil mai mică decât  $k_{22}$  de aproximativ 50 de ori. În consecință întreruperea prin perechi de radicali ciclizați va fi preferată.

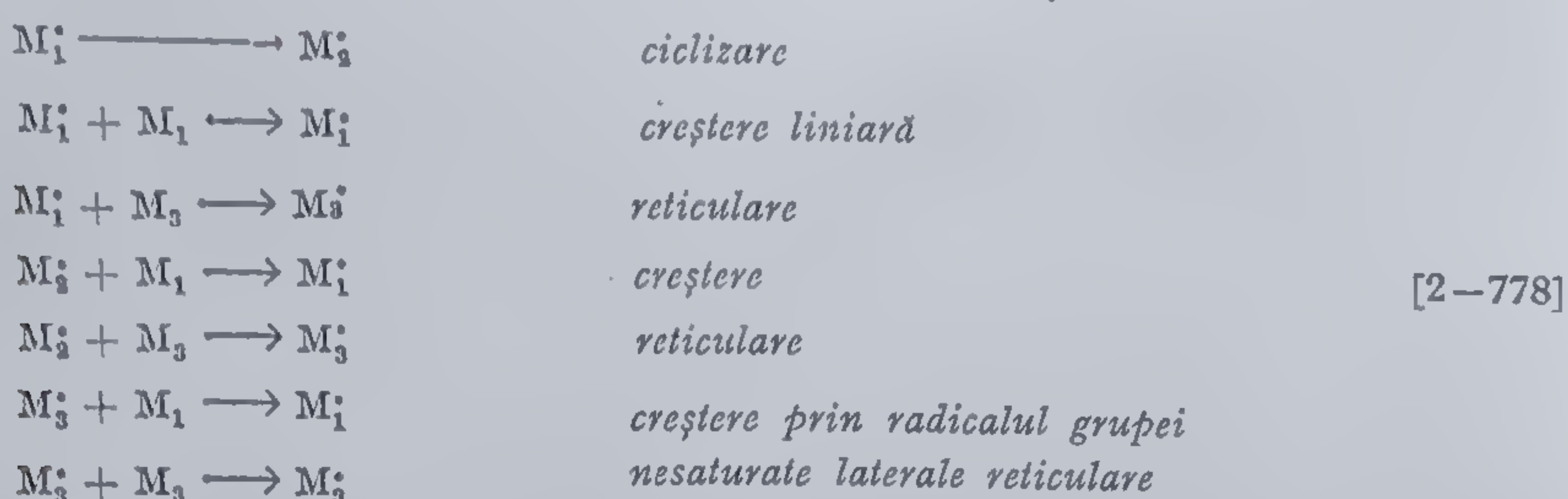
Valorile  $[M_1]$  și  $[M_2]$  pot de asemenea afecta reacția de întrerupere, dacă diferența dintre ele este mare. Aceste valori sînt determinate de:  $k_{21} [M_2] [M_1] \simeq k_c [M_1]$ . În genere  $k_{21} \simeq k_c$  și  $[M_1] / [M_2]$  variază aproximativ ca și  $M_1$ . Variația obișnuită a  $[M_1]$  este definită de o reacție de ordinul I în domeniul 1—10 mol/l. Deci  $[M_2]$  și  $[M_1]$  sînt aproximativ de același ordin de mărime și anume egal cu unitatea. În consecință aceste valori n-ar putea afecta constantele vitezelor de reacție în măsura observată. Prin urmare pentru diolefinele simetrice neconjugate mecanismul preferențial al întreruperii este de tip  $M_2 + M_2$ .

În cazul monomerilor nesimetrice domină alte efecte. S-a arătat că sînt importante efectele polare care conduc de preferință la o întrerupere prin reticulare.

Considerațiile de mai sus se referă (precum s-a subliniat), la cazul cel mai simplu al ciclopolicimerizării. Un caz mai general este cel al reacției care nu conduce la structuri complet ciclizate, posibile în sistem, decurgînd cu viteze diferite. Asemenea reacții concurente sînt: creșterea directă a unui radical neciclizat cu un alt monomer, atacul radicalilor asupra legăturilor duble laterale, în sfîrșit creșterea radicalilor proveniți din grupe nesaturate laterale. În tratarea cinetică ulterioară nu se iau în considerare efectele fizice determinate de apariția rețelei de polimer, asupra vitezei de reacție.



Se pot considera drept esențiale următoarele reacții:



Reacțiile de întrerupere includ toate combinațiile posibile ale  $M_1^{\cdot}$ ,  $M_2^{\cdot}$ ,  $M_3^{\cdot}$  și de asemenea cele distructive de transfer de lanț între radicalii și monomerii implicați în proces.

Viteza consumării dublelor legături poate fi exprimată prin:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3])([M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])[M_2^{\cdot}] + (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3])[M_3^{\cdot}] \quad [2-779]$$

iar viteza de modificare a concentrației radicalilor:

$$d[M_1^{\cdot}]/dt = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] - k_c[M_1^{\cdot}] - k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] \quad [2-780]$$

$$d[M_2^{\cdot}]/dt = k_c[M_1^{\cdot}] - k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] - k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] \quad [2-781]$$

$$d[M_3^{\cdot}]/dt = k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] + k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] - k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] \quad [2-782]$$

Pornind de la aceste ecuații și admitînd regim staționar se găsesc următoarele expresii pentru  $[M_1^{\cdot}]$  și  $[M_3^{\cdot}]$ :

$$[M_1^{\cdot}] = (k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])[M_2^{\cdot}]/k_c \quad [2-783]$$

$$[M_3^{\cdot}] = [(k_{13}k_{21}[M_1] + k_{13}k_{23}[M_3])/k_c + k_{23}([M_3][M_2^{\cdot}]/k_{31}[M_1])] \quad [2-784]$$

Înlocuind  $[M_1^{\cdot}]$  și  $[M_3^{\cdot}]$  în ecuația [2-779] și în urma unor simplificări se ajunge la:

$$-d[DL]/dt = \left([M_1] + \frac{k_{23}}{k_{21}}[M_3]\right)[M_2^{\cdot}] \left(2 + \frac{k_{11}}{k_c}[M_1] + \frac{k_{13}}{k_c}[M_3] + \frac{k_{13}}{k_c} \cdot \frac{[M_3]}{[M_1]}\right) \times \\ \times \left([M_1] + \frac{k_{33}}{k_{31}}[M_3] + \frac{k_2}{k_{13}} \cdot \frac{k_{23}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1] + k_{33}[M_3]/k_{31}}{[M_1] + k_{23}[M_3]/k_{21}}\right) \quad [2-785]$$

Această ecuație poate fi rezolvată în funcție de tipul reacției de întrerupere. Considerînd cazul cel mai probabil:  $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$  și cunoscînd din [2-774] valoarea  $[M_2^{\cdot}] = (fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$ , se scrie:

$$-d[DL]/dt = k_{21}([M_1] + \beta_3[M_3])(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \times \left\{2 + \frac{[M_1]}{\alpha_c} + \frac{[M_3]}{\alpha'_c} + \right. \\ \left. + \frac{[M_3]}{\alpha'_c[M_1]} \left[ [M_1] + \frac{[M_3]}{\gamma_1} + \left( \frac{\beta_3}{\alpha'_c} \times \frac{[M_1] + [M_3]/\gamma_1}{[M_1] + \beta_3[M_3]} \right) \right] \right\} \quad [2-786]$$

unde:  $\alpha_c = k_2/k_{11}$ ;  $\alpha'_c = k_c/k_{13}$ ;  $\beta_3 = k_{23}/k_{21}$  și  $\gamma_1 = k_{31}/k_{33}$ .



Tabela 144

Expresiile vitezelor de reacție pentru cazuri mai complicate de ciclopimerizare [153]

| Reacția de întrerupere   | Ecuațiile vitezelor de reacție                                      |
|--------------------------|---|
| $M_2^* + M_2^*$          | $(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$  |
| $M_2^* + M_1^*$          | $[(fk_0[I_2]k_2)k^{1/2}(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])^{1/2}]$          |
| $M_1^* + M_1^*$          | $[k_2(fk_0[I_2]/2k_{11})^{1/2}]/(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3]) \times$ |
| $M_2^* + M_1$            | $\times fk_0[I_2]/kt[M_1]$  |
| $M_1^* + M_1$            | $k_2fk_0[I_2]/kt_1[M_1](k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])$                 |
| $M_2^*$ (intramolecular) | $fk_0[I_2]/kt_2$  |
| $M_1^*$ (intramolecular) | $k_2fk_0[I_2]/kt_1(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])$                      |

Atunci când se iau în discuție alte tipuri de întrerupere decât  $M_2^* + M_2^*$  rezultă expresiile cuprinse în tabela 144.

Ecuațiile deduse după atari raționamente, deși sînt interesante nu prezintă întotdeauna comoditate sub aspectul calculelor de ajuns de complicate. Din acest motiv s-au dedus relații aproximative, mulțumitoare, pentru stabilirea cărora s-au eliminat o parte din reacțiile mai puțin importante la determinarea caracteristicilor totale ale polimerizării.

Una dintre aceste relații aproximative, acceptă presupunerea că viteza de atac a radicalului asupra legăturii duble laterale este mică din cauza numărului redus al grupelor ce le conțin, comparativ cu numărul total de duble legături aparținînd monomerului. Aplicînd această condiție, viteza de dispariție a dublelor legături este dată de:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_c[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

Ecuația definind regimul staționar este:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_c[M_1^*] \quad [2-787]$$

deci

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1])[M_1^*] \quad [2-788]$$

sau

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2 + k_{11}[M_1]/k_2)k_{21}[M_1][M_2^*] \quad [2-789]$$

Similar, se deduc expresiile consumului legăturilor duble pentru fiecare tip de întrerupere. Astfel în cazul terminării prin interacțiunea  $M_2^* + M_2^*$  expresia vitezei de reacție poate fi redată prin:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1])(k_{21}[M_1]/k_c)(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \quad [2-790]$$

Relațiile aproximative pentru diferite moduri de întrerupere sînt cuprinse în tabela 145. În ele se descriu nu numai vitezele corespunzătoare de reacție, ci se oferă informații și asupra mecanismului întreruperii sau invers asupra



raportului important  $k_c/k_{11}$ , cînd mecanismul terminării este cunoscut sau poate fi presupus [830].

Tabela 145

Expresiile aproximative ale vitezelor de reacție în cazul ciclopimerizării [153]

| Reacția de întrerupere | $-d [DL]/dt$  |
|------------------------|---|
| $M_2^* + M_2^*$        | $(2k_2 + k_{11}[M_1])(k_{21}[M_1]/k_2)(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$ |
| $M_2^* + M_1^*$        | $(2k_2 + k_{11}[M_1])(k_0k_{21}[M_1][A_2]/k_{12}k_c)^{1/2}$     |
| $M_1^* + M_1^*$        | $(2k_c + k_{11}[M_1])(fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}$                  |
| $M_2^* + M_1$          | $(2k_2 + k_{11}[M_1])(2fk_0[I_2]k_{21}/ktk_c)$                  |
| $M_1^* + M_1$          | $(2k_2 + k_{11}[M_1])(2fk_0[I_2]/kt_1[M_1])$                    |

S-a subliniat deja că întreruperea ciclopimerizării la cele mai multe diolefine simetrice se produce prin interacțiunea perechilor radicalice de tip  $M_2^*$ . Diolefinele nesimetrice realizează această etapă probabil prin acțiuni de tip  $M_2^* + M_2^*$  sau  $M_2^* + M_1^*$  depinzînd de efecte polare.

Realizînd o reprezentare grafică (Fig. 134), după datele cuprinse în tabela 145, în care coordonatele privind raportul dintre viteza de reacție și  $[M_1]$  luat respectiv la puterile zero, 1/2 sau 1, funcție de  $M_1$ , ar trebui să rezulte drepte ale căror pante să fie  $k_{11}/2k_c$ , atunci reacția de întrerupere este de forma  $M_1^* + M_1^*$ ,  $M_1^* + M_2^*$  sau  $M_2^* + M_2^*$ . Asemenea reprezentări se pot face în două moduri și anume: dacă raportul  $k_c/k_{11}$  este cunoscut, rezultă trei reprezentări dintre care cea corespunzătoare unei dependențe liniare, prezentînd valori apropiate ale raportului  $k_c/k_{11}$  va da indicații cu privire la natura mecanismului de întrerupere, specific, caracteristic sistemului studiat. Invers, dacă modul de întrerupere este cunoscut, spre exemplu de forma  $M_2^* + M_2^*$  o reprezentare a lui  $-\frac{d[DL]}{dt}/[M_1]$ , în funcție de  $[M_1]$  ar

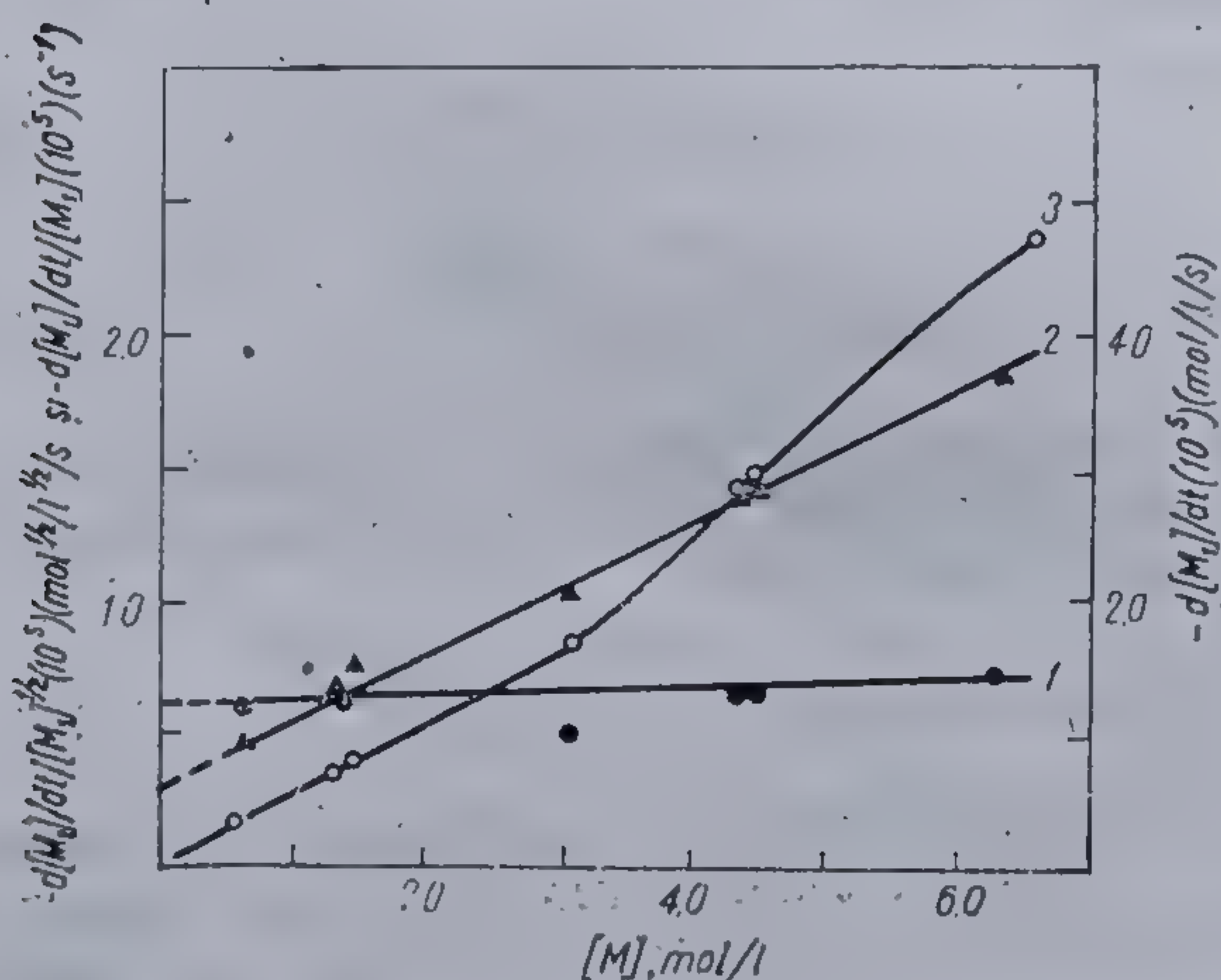


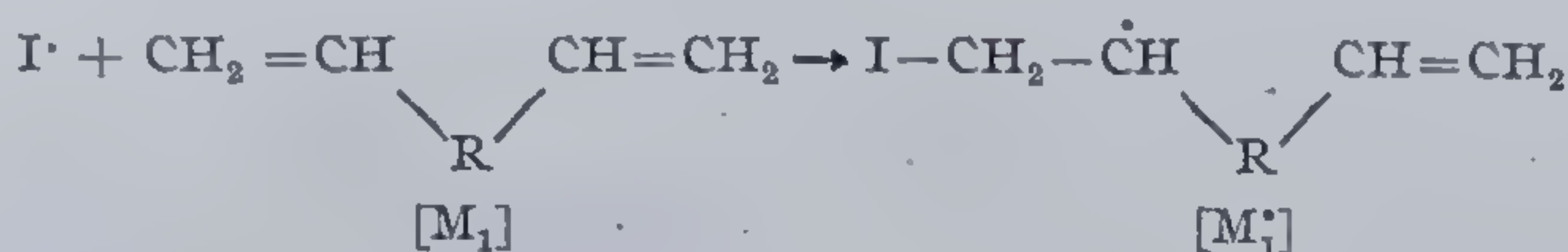
Fig. 134 Variația  $d[DL]/dt/[M]^a$  funcție de  $M_1$  în cazul polymerizării anhidridei metacrilice în dimetilformamidă la 40°C, inițiată de AIBN: 1, 2, 3, respectiv  $a = 0, 1/2$  și 1 [153]



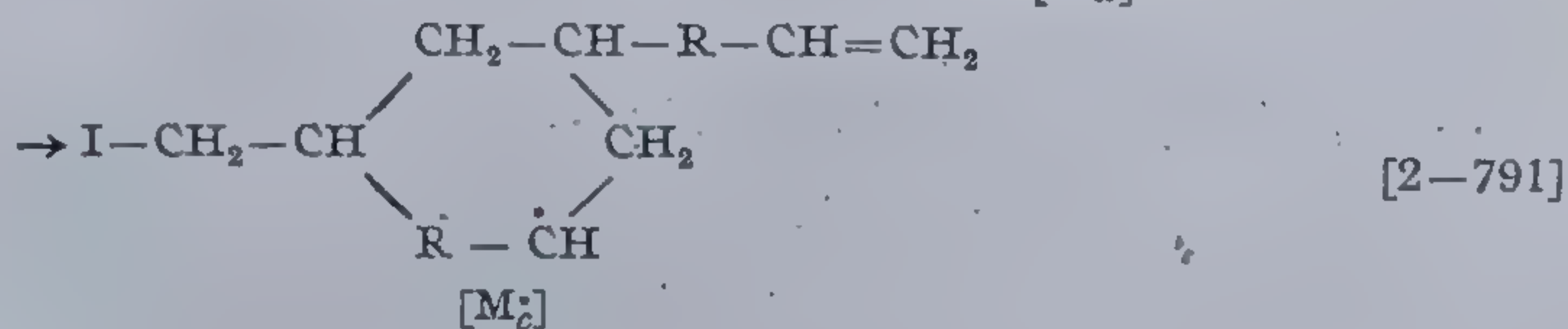
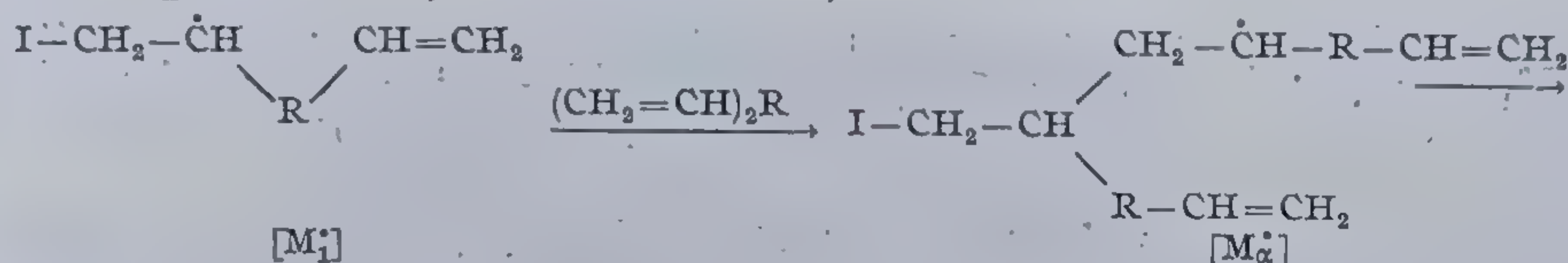
trebui să conducă la o dreaptă a cărei pantă este tocmai raportul urmărit  $k_{11}/2k_c$ . Deci cele trei reprezentări trebuie judecate pe baza liniarității relației ce permite determinarea raportului  $k_{11}/2k_c$ , sau pe baza mecanismului reacției de întrerupere.

În cazul în care transferul de lanț distructiv se manifestă în timpul întreprerii, aceasta va implica existența unui singur radical și se vor găsi alte relații care leagă viteza procesului de  $[M_1]$ .

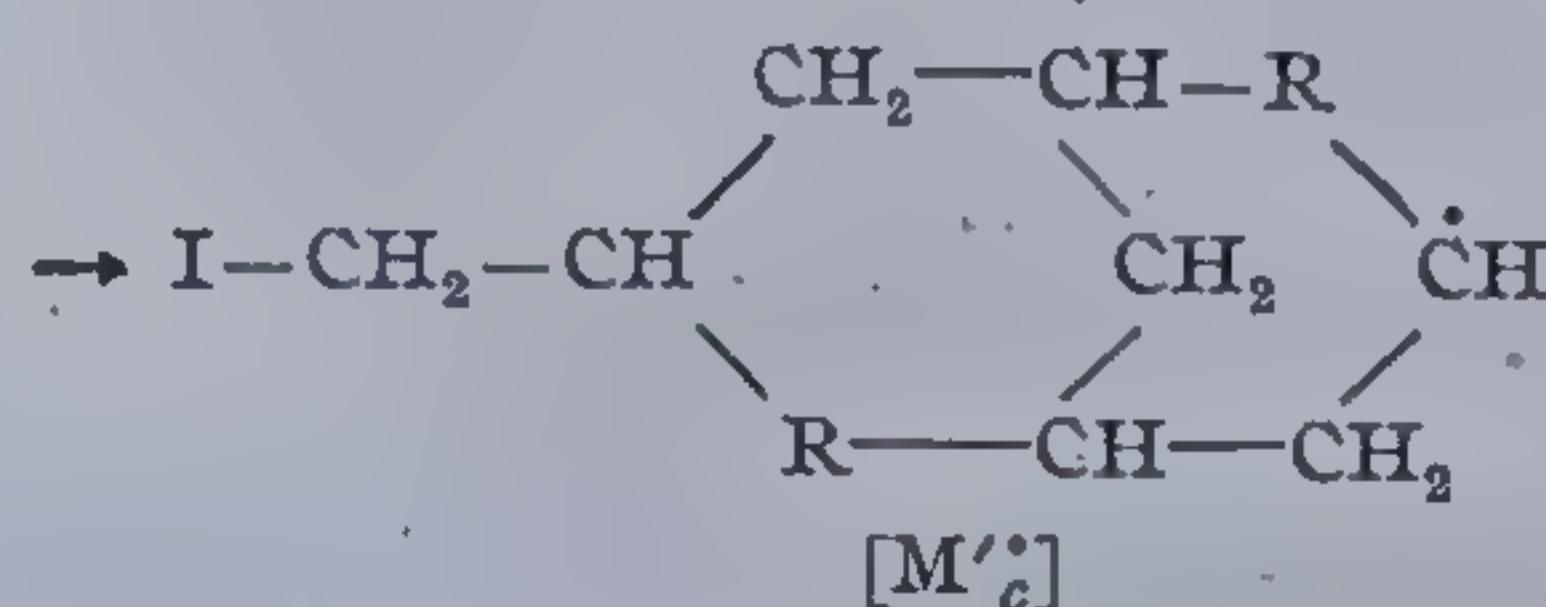
Cinetica polimerizării olefinelor 1,4 diferă principial de cazurile tratate întrucât din considerente sterice radicalul inițial din diolefină nu este capabil de ciclizare. În acest caz:



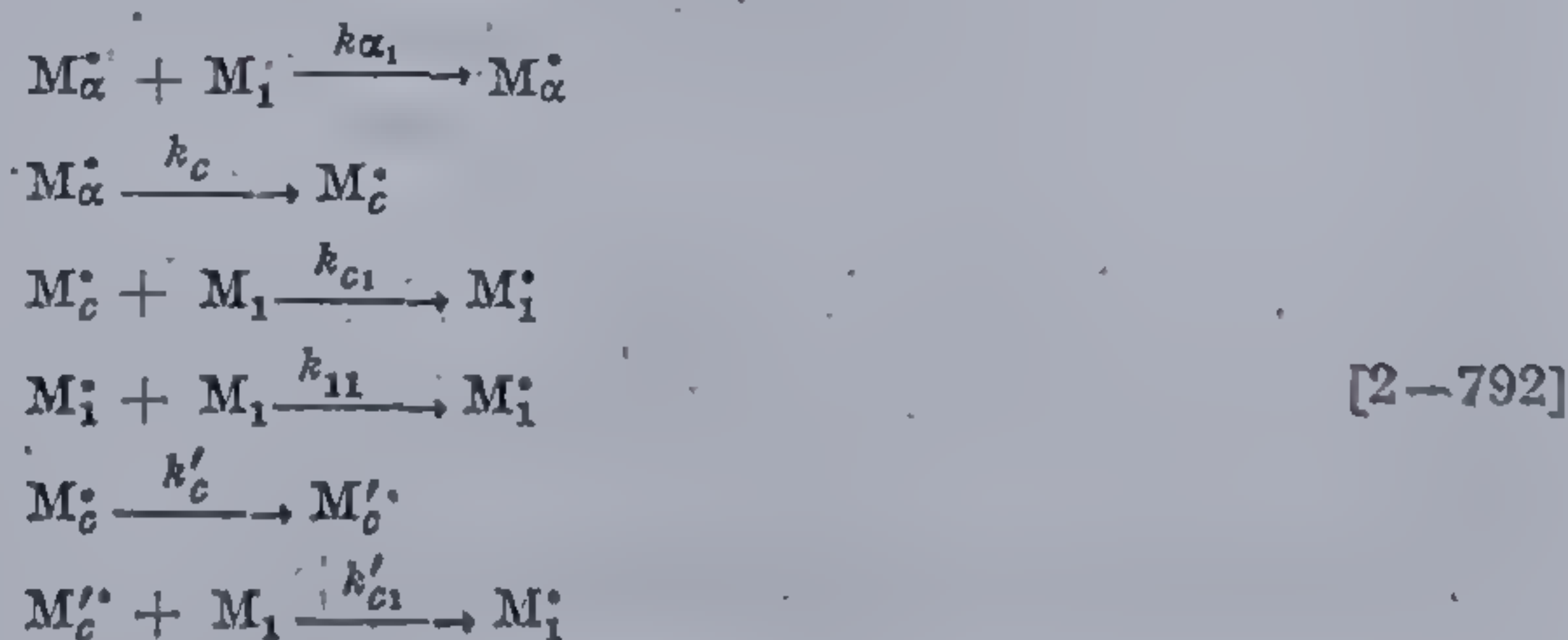
este însă posibilă adiția unei noi unități monomere:



Radicalul nou format suferă o ciclizare, conducând la o unitate biciclică:



Neglijînd reacțiile de reticulare, ciclizări implicînd mai mult de șase termeni, este posibilă stabilirea unei expresii pentru viteza de reacție și compoziția polimerului. După G. E. Ham [153], reacțiile de creștere ale schemei cinetice sînt:



$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2[M_1](k_{11}[M_1^*] + k_{\alpha 1}[M_\alpha^*] + k_{c1}[M_c^*] + k'_{c1}[M'_c])$$

[2-793]



Factorul 2 arată că prin reacția unei duble legături a unui monomer, se îndepărtează legăturile duble a 2 monomeri din sistem. Presupunând starea staționară:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{c1}[M_c^*][M_1] + k'_c[M_c'] [M_1] - k_{11}[M_1][M_1] = 0 \quad [2-794]$$

$$\frac{d[M_\alpha^*]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1] - k_c[M_\alpha^*] = 0 \quad [2-795]$$

$$\frac{d[M_c^*]}{dt} = k_c[M_\alpha^*] - k_{c1}[M_c^*][M_1] - k'_c[M_c^*] = 0 \quad [2-796]$$

$$\frac{d[M_c']}{dt} = k'_c[M_c^*] - k'_{c1}[M_c'] [M_1] = 0 \quad [2-797]$$

Din ecuațiile [2-794]—[2-797] se calculează  $M_c^*$ ,  $M_c'$  și  $M_\alpha^*$  în funcție de  $M_1$ ; rezultatele obținute se înlocuiesc în [2-793] și după simplificări rezultă:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2k_{11}[M_1][M_1](2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \quad [2-798]$$

În cazul întreruperii  $M_1 + M_1$ :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2k_{11}[M_1](fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}(2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \quad [2-799]$$

pentru întreruperea de tip  $M_c^* + M_c^*$ :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{c1}[M_1] + k'_c)(fk_0[I_2]/k_{cc})^{1/2}(2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \quad [2-800]$$

Relațiile de compoziție, exprimate funcție de concentrația diolefinei, pentru unitățile ciclice și biciclice se redau astfel:

$$-\frac{d[m_c]}{dt} = k_c[M_\alpha^*] - k'_c[M_c^*] \quad [2-801]$$

$$\frac{d[m_c']}{dt} = k_c[M_\alpha^*] \quad [2-802]$$

din ecuația [2-795]:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1](2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \quad [2-803]$$

Împărțind ecuația [2-803] prin [2-802] se obține:

$$\frac{d[m_1]}{d([m_c] + [m_c'])} = 2 + k\alpha_1[M_1]/k_c \quad [2-804]$$



iar la conversii mici:

$$\frac{d[m_1]}{d(m_c) + [m'_c]} = \frac{[m]}{[m_c] + [m'_c]} \quad [2-805]$$

Cînd se consideră reacția legăturilor duble nesaturate laterale conținute de o moleculă de monomer ( $M_3$ ) se ajunge la expresia:

$$d[M_3]/dt = (k_{c1}[M_c] + k\alpha_1[M_\alpha]) [M_1] = k_{11}[M_1][M_1](k'_c + k_{c1}[M_1]) + (k\alpha_1[M_1]/k_c) \quad [2-806]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = \frac{2 + k\alpha_1[M_1]/k_c}{k_{c1}[M_1]/(k'_c + k_{c1}[M_1]) + k\alpha_1[M_1]/k_c}$$

Dacă

$$k'_c \ll k_{c1}[M_1]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = \frac{2k_c + k\alpha_1[M_1]}{k_c + k\alpha_1[M_1]} \quad [2-807]$$

Ultimele două ecuații [2-806] și [2-807] se reduc la valoarea 2 atunci cînd  $k_c \gg k\alpha_1[M_1]$ .

Discuția prezentată s-a referit la monomeri simetrici, caracterizați prin legături duble echivalente ca reactivitate. Există însă și monomeri dienici în care dublele legături sînt neechivalente.

Din această grupă face parte de exemplu metacrilatul de alil, în care legăturile duble diferă sensibil ca reactivitate, sau alilmetalilii în care cele două grupe nesaturate sînt neechivalente dar apropiate ca activitate.

Atunci cînd cele două legături duble sînt diferite, dar suficient de reactive pentru a putea parcurge etapele de inițiere, creștere, ciclizare, etc. aspectele cinetice se complică, expresiile obținute pentru vitezele de reacție fiind practic foarte greu utilizabile. Din acest motiv, pentru efectuarea studiilor cinetice s-au utilizat numai monomeri în care dublele legături diferă net ca reactivitate, ceea ce îngăduie simplificări legate de nereactivitatea uneia dintre dublele legături. În acest caz se presupune că atacul unui radical oarecare asupra moleculei monomere se produce la legătura dublă mai reactivă; cea mai puțin reactivă se poate activa în etapa ciclizării sau poate exista ca grupă laterală nesaturată în care caz joacă un rol necesar. Aceste presupuneri permit stabilirea unor expresii simplificate ale vitezei de reacție.

Dacă presupunerile menționate nu se pot face, calculele se complică mult. Astfel trebuie să se considere două reacții de inițiere (la fiecare dublă legătură), două de ciclizare, 12 de creștere, 12 de reticulare, 21 de întrerupere, implicînd șase tipuri de radicali și patru tipuri de legături duble. Dacă se neglijează reacțiile de creștere și întrerupere prin radicalii generați de grupele nesaturate laterale vor exista: două reacții de inițiere, două de ciclizare, opt de creștere, opt de reticulare și zece de întrerupere. Neglijînd reacția oricărui radical asupra dublelor legături laterale apar două reacții



de inițiere, două de ciclizare, opt de creștere și zece de întrerupere care implică patru tipuri de radicali și două de legături duble.

În studiul ciclopolimerizării s-a acordat o considerabilă atenție microstructurii polimerului și influenței condițiilor de reacție asupra acesteia. Din cinetica ciclopolimerizării se deduce de obicei raportul constantelor vitezelor de creștere liniară și prin ciclizare, parametru care împreună cu concentrația monomerului guvernează microstructura polimerului pentru un monomer dat.

Dacă viteza intrării restului diolefinic în lanțul macromolecular este:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = (k_{11}[M_1] + k_{21}[M_2])[M_1] \quad [2-808]$$

$$[M_2] = k_c[M_1]/k_{21}[M_1] \text{ din ecuația [2-762]}$$

deci

$$-\frac{d[m_1]}{dt} = (k_c + k_{11}[M_1])[M_1] \quad [2-809]$$

Viteza cu care se formează în lanț grupe nesaturate laterale ( $M_3$ ) reprezintă de fapt viteza creșterii liniare căci fiecare reacție de propagare a unui radical neciclizat cu un monomer produce o grupă laterală nesaturată:

$$\frac{d[M_3]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1] \quad [2-810]$$

împărțind [2-809] prin [2-810] rezultă:

$$-\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = 1 + k_c/k_{11}[M_1] \quad [2-811]$$

La conversii mici forma diferențială poate fi reprezentată aproximativ:

$$\frac{[m_1]}{[M_3]} = 1 + k_c/k_{11}[M_1] \quad [2-812]$$

Deci o reprezentare grafică în coordonatele  $\frac{[m_1]}{[M_3]}$  și  $\frac{1}{[M_1]}$  va conduce la o

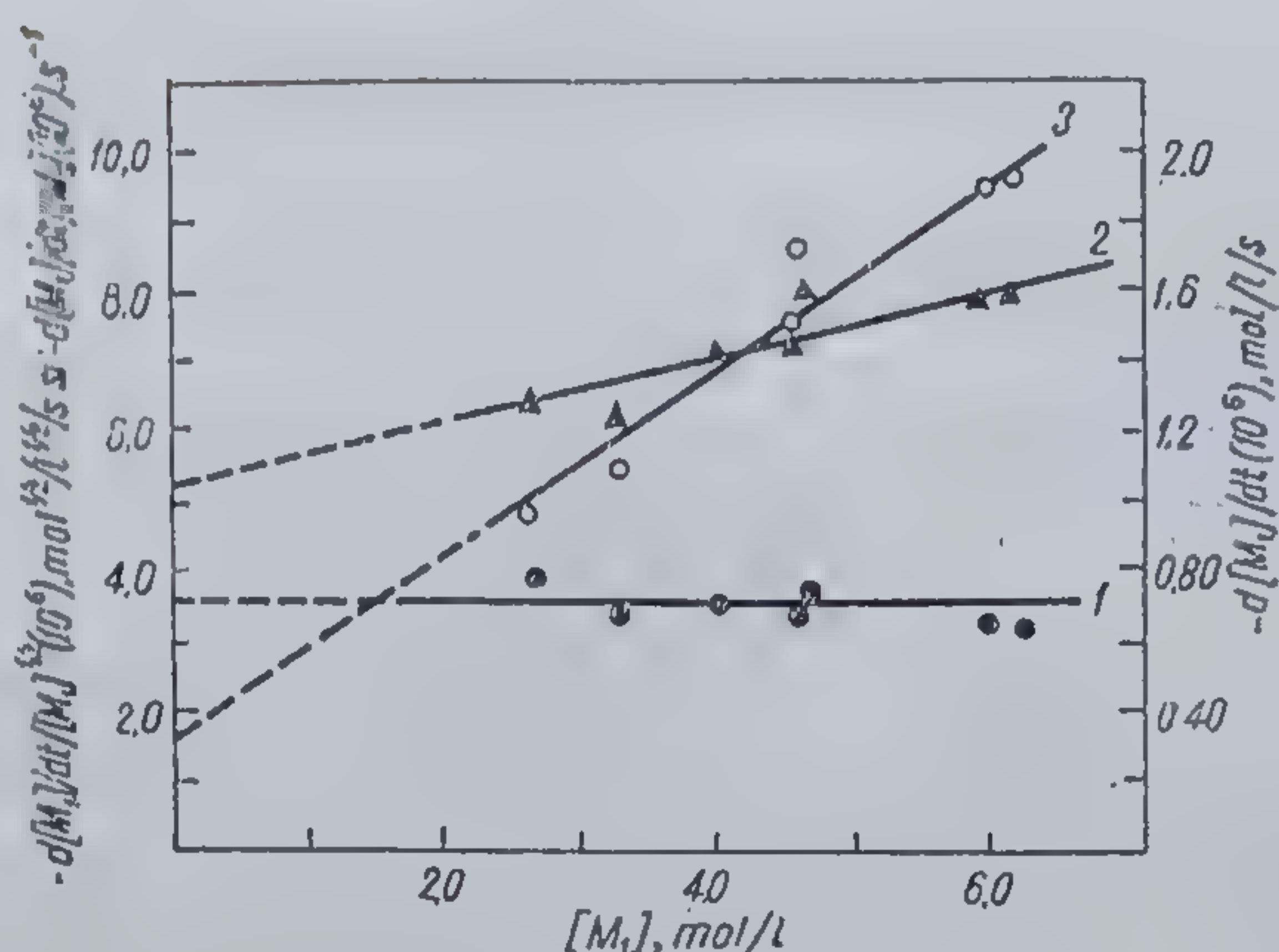
dreaptă cu panta  $k_c/k_{11}$  și tăietura egală cu unitatea.

G. S m e t s și c o l a b. [832, 833] au utilizat alte relații în scopul de a determina raportul  $k_c/k_{11}$ , în cazul ciclopolimerizării anhidridei acrilice și transvinilcinamatului (Fig. 135). W. E. G i b b s [830] a arătat că datele caracterizînd dispariția legăturilor duble în timp furnizează de asemenea indicații cu privire la raportul  $k_c/k_{11}$ , aducînd lămuriri în privința mecanismului de întrerupere.

Recent, M. G u a i t a, G. C a m i n o și L. T r o s a r e l l i au stabilit pe modelul divinileterului noi relații cinetice între concentrația monomerului și compoziția polimerului, luînd în considerare toate reacțiile posi-



Fig. 135 Dependența  $v/[M_1]^a$  în funcție de  $M_1$ , în cazul polimerizării transvinilcinamatului în benzen, la 70°C, inițiată cu AIBN; 1, 2, 3 reprezintă respectiv datele când  $a = 0$ ,  $1/2$  sau 1 [153]



bile în timpul etapei de creștere. În urma calculelor efectuate ei obțin dovada cinetică că reacția de creștere constă în adăugarea unităților structurale ciclice, constituite din 5 sau 6 termeni, fără participarea unităților liniare [825—827].

#### 2.7.1.2. Efectul temperaturii

În cazul polimerizării vinilice energia de activare poate fi ușor determinată prin diferențierea expresiei vitezei logaritmice în raport cu  $1/RT$ . Atunci când întreruperea se realizează prin reacții de tip biradicalic, energia de activare este dată de o relație de forma [153]:

$$E_T = E_0/2 + E_2 - E_3/2 \quad [2-813]$$

în care  $E_T$  — energia aparentă de activare,  $E_0$  — energia de activare necesară descompunerii termice a inițiatorului,  $E_2$  — energia de activare a reacției de creștere și respectiv  $E_3$  — a celei de întrerupere.

Pentru polimerizarea alilică expresia este:

$$E_T = E_0 + E_2 - E_3 \quad [2-814]$$

atunci când lungimea lanțului cinetic e suficient de mare.

Efectul temperaturii asupra procesului de ciclopimerizare se obține prin diferențierea similară a vitezei de reacție în raport cu temperatura.

Pentru cazul unei ciclopimerizări simple, caracterizată prin reacții de întrerupere ce decurg prin perechi de radicali de tip  $M_2$ , se dă:

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{c11} - \frac{E_{22}}{2} \quad [2-815]$$

similar :

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_0 - \frac{E_{11}}{2} \quad [2-816]$$



pentru întrerupere de tip  $M_1 + M_1$ :

$$E_T = \frac{E_0}{2} + \frac{E_{21}}{2} + \frac{E_c}{2} - \frac{E_{12}}{2} \quad [2-817]$$

pentru întreruperea prin reticulare.

Expresiile vitezelor de reacție, caracteristice cazului general sînt prea complicate pentru a conduce la relații utile calculului energiei de activare. Pot fi folosite în schimb forme simplificate, precum urmează:

Pentru întreruperea de tip  $M_2 + M_2$ :

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1])(k_{21}[M_1]/k_c)(fk_0[I_2])^{1/2}$$

Dacă  $E_c \cong E_{11}$ ,

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{11} + E_{21} - E_c - E_{22}/2 \quad [2-818]$$

Pentru întreruperea  $M_1 + M_2$ , cînd de asemenea  $E_2 \cong E_{11}$ :

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{11} - E_{11}/2 \quad [2-819]$$

Atunci cînd apare transferul de lanț distructiv:

$$E_T = E_0 + E_{21} - E_3 \quad [2-820]$$

pentru întreruperea  $M_2 + M_1$ :

$$E_T = E_0 + E_c - E_{31} \quad [2-821]$$

pentru întreruperea intramoleculară  $M_1$ .

Utilizînd ecuațiile aproximative ale vitezei de reacție:

$$E_T = E_0 + E_{11} - E_3 \quad [2-822]$$

pentru cazul întreruperii  $M_1 + M_1$ .

O altă ecuație importantă este cea care se referă la variația raportului  $k_c/k_{11}$  cu temperatura:

Dacă

$$\frac{[m_1]}{[M_3]} = 1 + \frac{k_c}{k_{11}[M_1]} = R', \text{ atunci} \quad [2-823]$$

$$-\frac{d \ln R'}{d(1/RT)} = E_c - E_{11}$$

Datele privind influența temperaturii asupra constantei vitezei de ciclopimerizare sînt dificil de interpretat din cauza relațiilor complicate ce definesc energiile de activare (tabela 146). Energiile totale de activare caracteristice cîtorva sisteme de ciclopimerizare sînt cuprinse în tabela 147.



Tabela 146

Expresiile energiilor de activare caracteristice ciclopimerizării [153]

| Tipul reacției de întrerupere | Energia totală de activare $E_T$ , cal/mol                        |   |
|-------------------------------|---|---|
|                               | Cazul cinetic simplu  | Cazul incluzând $k_{11}[M_1^*][M_1]$              |
| Monovinil                     |   |   |
| $M_2^* + M_2^*$               | $E_0/2 + E_c + E_3/2$   | $E_0/2 + E_{11(c)} + E_{21} - E_c - E_{22}/2$     |
| $M_2^* + M_1^*$               | $E_0/2 + E_{21} - E_{22}/2$                                       | $E_0/2 + E_{11(c)} + E_{21}/2 - E_c/2 - E_{12}/2$ |
| $M_1^* + M_1^*$               | $E_0/2 + E_{21}/2 + E_c/2 - E_{12}/2$<br>$E_0/2 + E_c - E_{11}/2$ | $E_0/2 + E_{11(c)} - E_{11}/2$                    |
| Întrerupere monoradicalică    |   |   |
| Monoalil                      | $E_0 + E_c - E_3$   | $E_0 + E_{11(c)} + E_{21} - E_c - E_3$            |
| $M_2^* + M_1^*$               | $E_0 + E_{21} - E_3$  | $E_0 + E_{11(c)} - E'_I$                          |
| $M_1^*$ (intramolecular)      | $E_0 + E_c - E'_3$  |   |

Tabela 147

Energiele totale de activare ale ciclopimerizării câtorva sisteme [153]

| Nr. crt. | Sistemul*                         | $E_T$<br>Kcal/mol | $E'_T$ **<br>Kcal/mol |
|----------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| 1        | Anhidridă maleică — AIBN—DMF      | 23,0              | 8,0                   |
| 2        | Acid metacrilic — AIBN—DMF        | 24,8              | 9,8                   |
| 3        | Dialildimetilsilan-t-butilperoxid | 49,7              | 12,6                  |
| 4        | Alilmetilsilan-t-butilperoxid     | 34,5              | 3,7***                |
| 5        | Divinilformal — AIBN-benzen       | 27,7              | 12,7                  |

\* AIBN — azobisisobutironitril; DMF — dimetilformamidă

\*\* Pentru cazurile 3,4  $E'_T = E_T - E_0$ ; pentru celelalte  $E'_T = E_T - E_0/2$ 

\*\*\* Din variația gradului mediu de polimerizare cu temperatura

## 2.7.2. Ciclocopolimerizarea radicalică

J. A. Price [834] a descris obținerea copolimerilor solubili pornind de la oxizi dialilalchilaminici cu nitrilul acrilic și alți monomeri, presupunând că produsele obținute mai conțin câte o legătură dublă nereacționată pentru fiecare moleculă de oxid dialilalchilaminic din constituția lanțului macromolecular.

W. H. Schuller, J. A. Price, S. T. Moore și W. H. Thomas au obținut de asemenea o serie de copolimeri solubili utilizând reacții între diferiți monomeri alilici și monomeri vinilici obținuți, semnalând mecanisme de ordin inter- intramolecular [835].

W. S. Friedlander [836] prin ciclopimerizarea alileterului și sulfurii de alil sintetizează tetrahidropirani substituiți și tetrahidropirani, menționând rolul important al transferului de lanț asupra gradului de ciclizare.

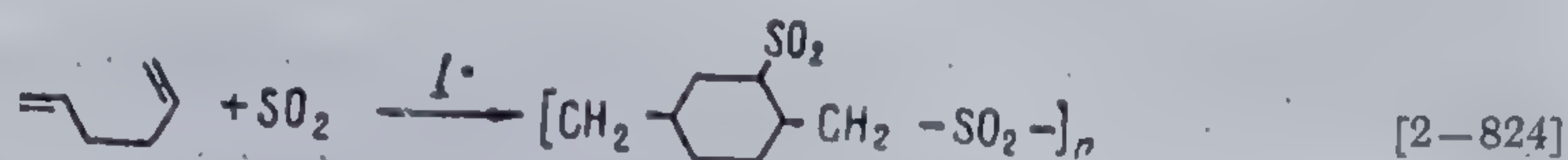
S. G. Matsoian și colab. reușesc ciclopimerizarea radicalică, în bloc, la 60°, a diviniletanalului sau butiralului cu acetat de vinil, produsele de reacție având aceeași compoziție cu cea a monomerilor introduși inițial în sistem. Copolimerii se caracterizează prin unități de tip 1,3 dioxan



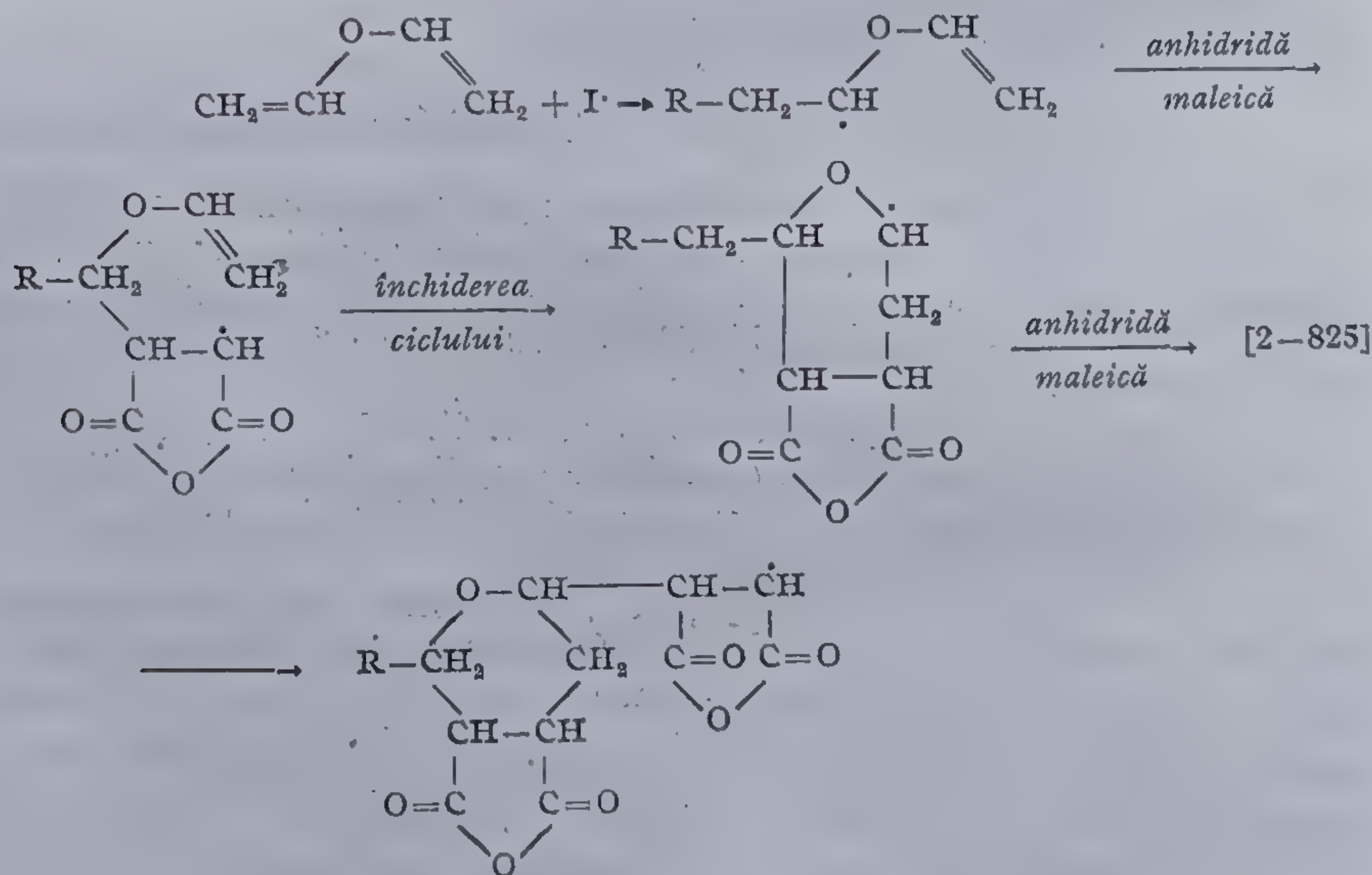
și prezintă nesaturare reziduală mică [837]. Copolimeri solubili și fuzibili rezultă și prin copolimerizarea divinilacetalilor cu stirenul [838, 839].

J. C. H. Hwa și L. Miller, au studiat copolimerizarea radicalică a anhidridei metacrilice cu numeroși monomeri vinilici. Ei au obținut atât polimeri solubili cât și reticulați în funcție de condițiile de reacție, menționând că ciclopimerizarea este favorizată de reactivitatea mică a comonomerului, diluția mare a mediului de reacție, concentrația în exces a celuilalt monomer, gradul de transformare redus. Atunci când viteza de ciclizare a radicalului dienic este foarte mare comparativ cu cea a reacției de propagare intermoleculară, acest tip de copolimerizare poate fi descris prin ecuația clasică valabilă pentru copolimerii binari [840].

Copolimerizarea radicalică a 1,5 hexadienei cu bioxidul de sulf conduce la un copolimer cu structură alternată. [841]:



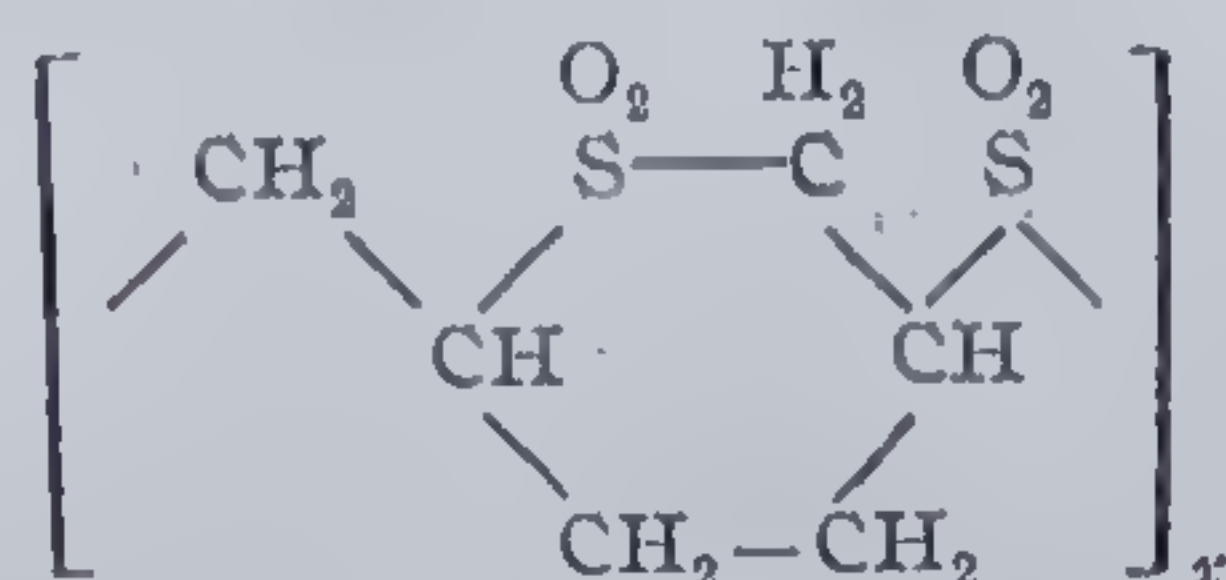
Ciclopimerii discutați rezultă prin asemenea reacții încât închiderea ciclului se realizează în așa fel încât toți termenii ciclului aparțin aceluiași monomer. În 1958, s-a publicat [842] însă un exemplu foarte interesant de copolimerizare bimoleculară inter-intramoleculară în care unitățile ciclice se formează prin legarea chimică a resturilor aparținând ambilor monomeri. Astfel plecând de la divinileter și anhidrida maleică se sintetizează o structură în care primul monomer contribuie cu patru termeni, iar cel de al doilea cu 2, conform schemei:





Probabil, din cauza slabei tendințe a celor doi monomeri de a homo- sau copolimeriza radicalic, este preferată structura ciclică.

Printr-un proces în oarecare măsură modificat s-a arătat că dienele 1,5 de tipul 1,5 hexadienei suferă copolimerizarea cu bioxidul de sulf în mod analog cu sistemul precedent, rezultând structuri de forma [842]:



A. H. Frazer și P. O'Neil au extins acest tip de copolimerizare la formarea unităților biciclice din SO<sub>2</sub> și 1,5 ciclooctadienă [843].

### 2.7.2.1 Cinetica ciclocopolimerizării radicalice

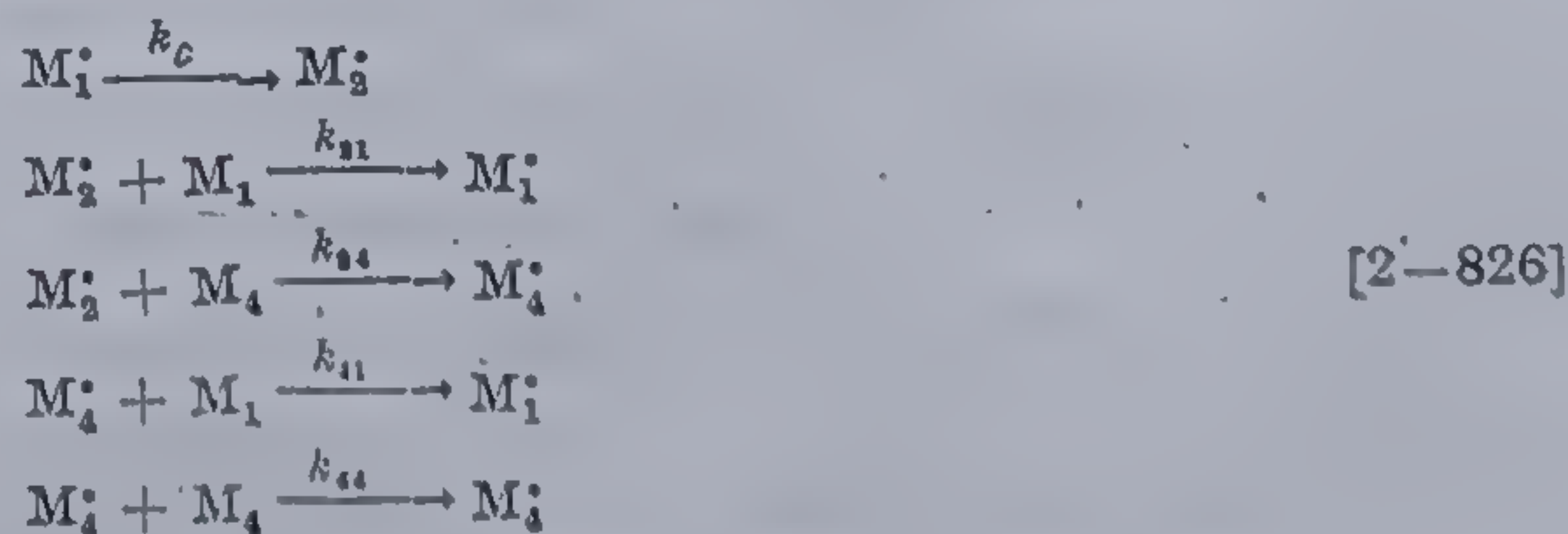
*Ciclocopolimerizarea* este un domeniu modern de cercetare ce trebuie exploatat nu numai în scopul sintezei unor noi compuși macromoleculari, ci și pentru acumularea informațiilor privind reactivitatea monomerilor și radicalilor prezenți în procesul de reacție. Deși s-au obținut numeroși copolimeri cu structură ciclică, pînă în prezent există doar puține indicații cu privire la teoria acestui proces. Situația este explicabilă dacă evaluăm dificultățile ce apar la obținerea ciclopimerilor în stare pură și determinarea și interpretarea datelor de compoziție pentru raporturile de reactivitate obținute.

Se știe, că relația pentru compoziția copolimerilor rezultați din perechi de monomeri vinilici, este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2] \cdot r_2[M_2] + [M_1]}$$

în care:  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ . La conversii mici  $d[M_1]/d[M_2] = \frac{[m_1]}{[m_2]}$  în care  $[m_1]$  și  $[m_2]$  sînt corespunzător concentrațiile unităților structurale  $M_1$  și  $M_2$  din copolimerul format.

**Cinetica ciclocopolimerizării simplificate.** *Ciclocopolimerizarea simplificată* reprezintă cazul în care ciclizarea este cantitativă deci  $k_2 \gg k_{11}[M_1]$ . Fiecare radical  $M_1^{\cdot}$  format, ciclizează la  $M_2$ . Prin urmare, reacțiile de creștere ce se produc într-un sistem conținînd monomeri dienici și vinilici pot fi reprezentate schematic prin [153]:



în care  $M_4$  și  $M_4^{\cdot}$  sînt respectiv monomerul și radicalul monovinilic.



Ecuațiile ce redau dispariția monomerilor și modificarea concentrației radicalilor sînt:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{21}[M_2^\bullet] + k_{41}[M_4^\bullet])[M_1] \quad [2-827]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{24}[M_2^\bullet] + k_{44}[M_4^\bullet])[M_4] \quad [2-828]$$

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = (k_{41}[M_4^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet])[M_1] - k_c[M_1^\bullet] \quad [2-829]$$

$$\frac{d[M_4^\bullet]}{dt} = k_{24}[M_2^\bullet][M_4] - k_{41}[M_4^\bullet][M_1] \quad [2-830]$$

$$\frac{d[M_2^\bullet]}{dt} = k_c[M_1^\bullet] - k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{24}[M_2^\bullet][M_4] = 0 \quad [2-831]$$

La conversii mici, plecînd de la presupunerile stării staționare, se obține valoarea  $M_4^\bullet$  în funcție de  $M_2^\bullet$  și substituind-o în ecuațiile [2-830] și [2-831] după simplificări, rezultă:

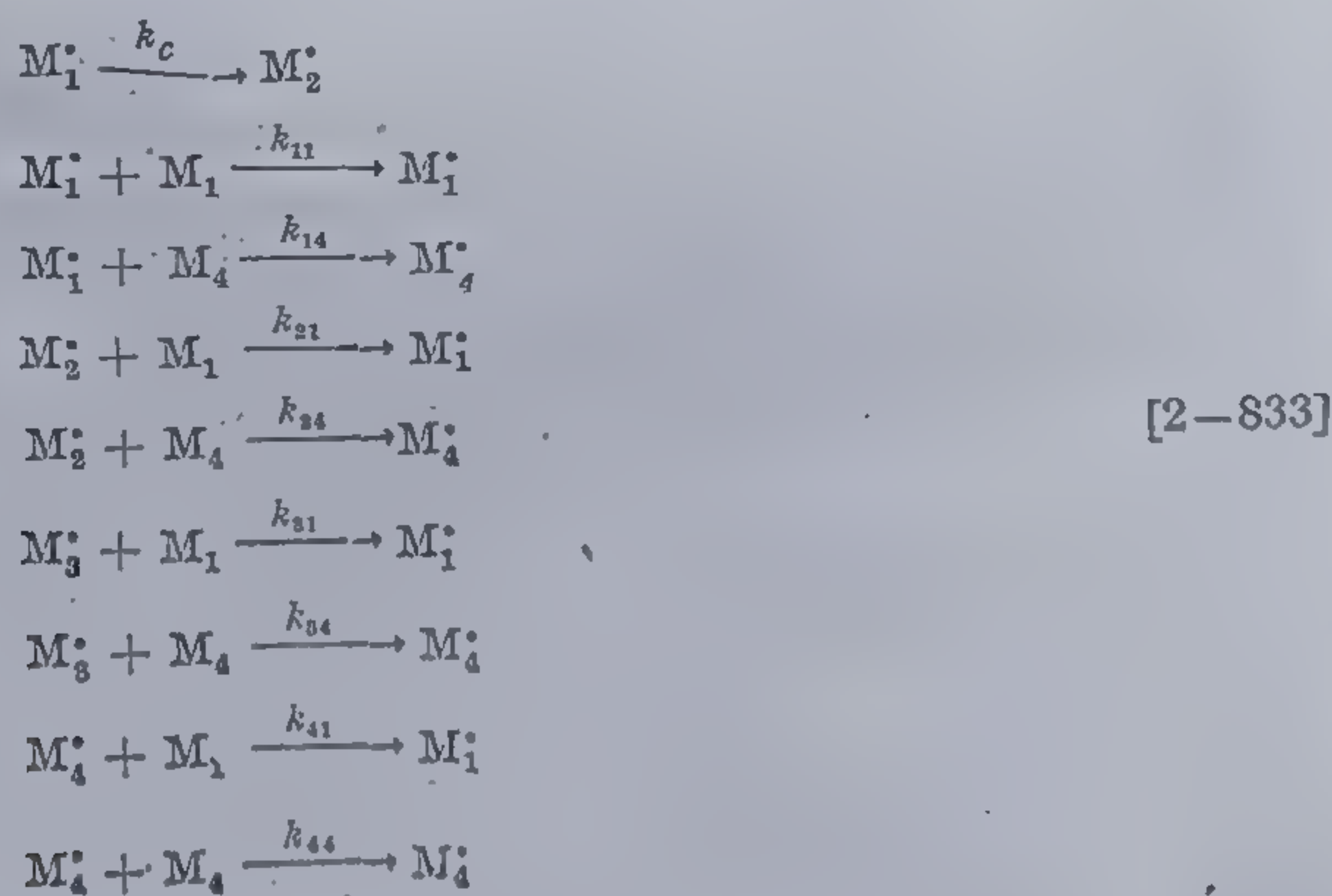
$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]r_2[M_1] + [M_4]}{[M_4]r_4[M_4] + [M_1]} \quad [2-832]$$

unde:  $r_2 = k_{21}/k_{24}$  și  $r_4 = k_{44}/k_{41}$ . Ecuația obținută are deci aceeași formă cu cea a copolimerizării vinilice.

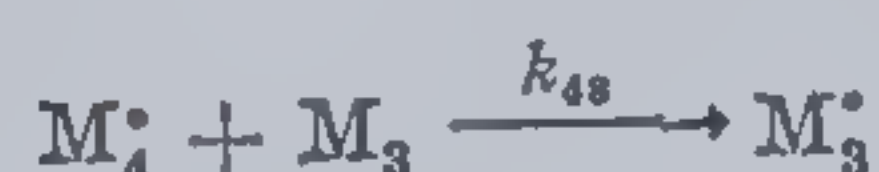
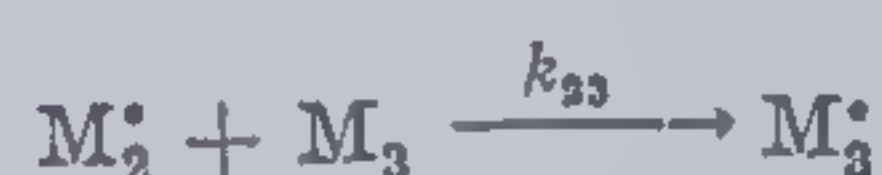
**Cinetica cazului general de ciclocopolimerizare** [153, 844]. Adesea, ciclocopolimerizarea diolefinelor neconjugate cu monomeri vinilici conduce la polimeri caracterizați prin grade mai mari de nesaturare reziduală, sau la unități ramificate și reticulate mai numeroase ca în cazul homociclocopolimerizării.

Calcululele cinetice ale ciclocopolimerizării se referă la o schemă de reacție complicată, conținînd reacțiile de creștere ale homopolimerizării diolefinei neconjugate, reprezentate prin ecuațiile [2-778] la care se adaugă cele pe care le implică monomerul monovinilic și macroradicalul său. Interesează deci în acest caz reacțiile:

*Creșterea lanțului:*





*Recticularea :*

Din aceste ecuații viteza modificării concentrației fiecărui monomer este :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1] + k_{21}[M_2] + k_{31}[M_3] + k_{41}[M_4])[M_1] \quad [2-834]$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{23}[M_2] + k_{33}[M_3] + k_{43}[M_4])[M_3] - (k_{11}[M_1] + k_{14}[M_4])[M_2] \quad [2-835]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{14}[M_1] + k_{24}[M_2] + k_{34}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4] \quad [2-836]$$

Factorul 2 din ecuația [2-834] apare datorită faptului că prin reacția unei duble legături diolefinice se îndepărtează din sistem două molecule de monomer nesaturat, cea de a doua dublă legătură devenind capătul unei reacții de ciclizare intramoleculară sau o grupă laterală.

Viteza modificării concentrației fiecăruia dintre macroradicali este :

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = (k_{11}[M_1] + k_{21}[M_2] + k_{31}[M_3] + k_{41}[M_4])[M_1] - (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^\bullet] \quad [2-837]$$

$$\frac{d[M_2^\bullet]}{dt} = k_c[M_1^\bullet] - (k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4])[M_2^\bullet] \quad [2-838]$$

$$\frac{d[M_3^\bullet]}{dt} = -(k_{13}[M_1] + k_{23}[M_2] + k_{33}[M_3] + k_{43}[M_4])[M_3^\bullet] - (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3^\bullet] \quad [2-839]$$

$$\frac{d[M_4^\bullet]}{dt} = (k_{14}[M_1] + k_{24}[M_2] + k_{34}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4^\bullet] - (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4^\bullet] \quad [2-840]$$

Aplicînd condiții de staționaritate, ecuațiile [2-837]—[2-840] se anulează și selecționînd termenii identici se poate scrie :

$$-(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{31}[M_3^\bullet][M_1] = -k_{41}[M_4^\bullet][M_1] \quad [2-841]$$

$$k_c[M_1^\bullet] - (k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4])[M_2^\bullet] = 0 \quad [2-842]$$

$$k_{13}[M_1^\bullet][M_3] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] - (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4])[M_3^\bullet] = -k_{43}[M_4^\bullet][M_3] \quad [2-843]$$

[2-841]—[2-843] reprezintă un sistem de patru ecuații cu patru necunoscute, dependente, omogene din care se pot calcula concentrațiile respective ale radicalilor.



Pentru rezolvarea ecuației [2-841] se poate scrie membrul drept al ecuației [2-834] ca:

$(k_{11}[M_1] + k_{21}[M_2] + k_{31}[M_3] + k_{41}[M_4])[M_1] = (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]$   
care înlocuită în [2-834] dă:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]$$

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3] - (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]$$

$$\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4]$$

Viteza relativă a modificării concentrațiilor  $[M_1]$ ,  $[M_3]$ ,  $[M_4]$  în sistem este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]}{(k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3] - (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]}{(k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4]} \quad [2-844]$$

Ecuațiile obținute descriu dispariția dublelor legături în acest sistem. Ele pot fi modificate în așa fel încât să reflecte viteza relativă a formării unităților structurale  $M_1$ ,  $M_3$  și  $M_4$  în copolimer. În acest caz va dispărea în primul rând factorul 2, întrucât reacția unei legături duble aparținând lui  $M_1$  va determina introducerea în lanț a unui rest diolefinic întreg, ciclizat sau neciclizat. În continuare se impune obținerea expresiilor pentru  $M_1$  și  $M_3$  în funcție de  $M_4$ , deci concentrațiile respective ale radicalilor vor fi excluse din calcul. Expresiile determinanților pentru  $[M_1]$  și  $[M_3]$  în funcție de  $[M_4]$  se pot deduce din ecuațiile [2-841]—[2-843] și sînt de forma:

$$[M_1] = \frac{\begin{vmatrix} -k_{41}[M_4][M_1] & k_{21}[M_1] & k_{31}[M_1] \\ 0 & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ -k_{43}[M_4][M_3] & k_{33}[M_3] & (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4]) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4]) & k_{21}[M_1] & k_{32}[M_2] \\ k_c & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ k_{13}[M_3] & k_{23}[M_3] & -(k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4]) \end{vmatrix}}$$

[2-846]

$$[M_3] = \frac{\begin{vmatrix} -(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4]) & k_{21}[M_1] & -k_{41}[M_4][M_1] \\ k_c & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ k_{13}[M_3] & k_{23}[M_3] & -k_{43}[M_3][M_1] \end{vmatrix}}{D_4}$$

[2-847]

unde  $D_4$  este același numitor ca și în expresia  $[M_1]$ .



Se impune în continuare introducerea rapoartelor de reactivitate. Considerând constantele vitezelor de homopolimerizare  $k_{11}$ ,  $k_{33}$  și  $k_{44}$ , iar deciclizarea radicalului  $[M_2]k_{21}$  și împărțind numărătorul și numitorul determinanților prin acești parametri, rezultă:

$$[M_1] = \frac{k_{44}[M_1][M_4]}{D'_4 k_{11}} (\gamma_1 \delta_1 [M_1] + \gamma_1 \delta_3 [M_3] + \gamma_4 \delta_1 [M_4]) ([M_1] + \beta_3 [M_3] + \beta_4 [M_4]) \quad [2-848]$$

$$[M_3] = \frac{-k_{44}[M_3][M_4]}{D'_4 k_{33}} [\alpha_c (\beta_3 \delta_1 [M_1] + \beta_3 \delta_3 [M_3] + \beta_4 \delta_3 [M_4]) + ([M_1] + \beta_3 [M_3]) + \beta_4 [M_4] (\alpha_3 \delta_1 [M_1] + \alpha_3 \delta_3 [M_3] + \alpha_4 \delta_3 [M_4])] \quad [2-849]$$

$$\text{unde: } \alpha_c = \frac{k_c}{k_{11}}; \alpha_3 = \frac{k_{13}}{k_{11}}; \alpha_4 = \frac{k_{14}}{k_{11}}; \beta_3 = \frac{k_{23}}{k_{21}}; \beta_4 = \frac{k_{24}}{k_{21}};$$

$$\gamma_1 = k_{31}/k_{33}; \gamma_2 = k_{41}/k_{44} \quad \text{și} \quad \delta_3 = k_{43}/k_{44}$$

$D'_4$  — numitorul determinanților împărțit prin produsul constantelor de forma:

$$D'_4 = \frac{[M_4]}{k_{44}} = [(\alpha_4 \gamma_1 [M_1] + \alpha_3 \gamma_4 [M_3] + \alpha_4 \gamma_4 [M_4]) + ([M_1] + \beta_3 [M_3]) + \beta_4 [M_4] + \alpha_c (\beta_4 \gamma_1 [M_1] + \beta_3 \gamma_4 [M_3] + \beta_4 \gamma_4 [M_4])] \quad [2-850]$$

Substituind [2-850] în [2-848] și [2-849], iar expresiile rezultate pentru  $[M_1]$  și  $[M_3]$  în ecuațiile [2-844] și [2-845], rezultă:

$$\begin{aligned} d[m_1]:d[m_3]:d[m_4]: \\ [M_1](\alpha_c + [M_1] + \alpha_3 [M_3] + \alpha_4 [M_4])A \cdot B: \\ - [M_3](\gamma_1 [M_1] + [M_3] + \gamma_4 [M_4])[\alpha_c (\beta_3 \gamma_1 [M_1] + \beta_3 \delta_3 [M_3] + \beta_4 \delta_3 [M_4]) + B \cdot C] - \\ - [M_1]([M_1] + \alpha_3 [M_3] + \alpha_4 [M_4])A \cdot B: \\ [M_4](\delta_1 [M_1] + \delta_3 [M_3] + [M_4])(\alpha_4 \gamma_1 [M_1] + \alpha_3 \gamma_4 [M_3] + \alpha_4 \gamma_4 [M_4])B + \alpha_c (\beta_4 \gamma_1 [M_1] + \\ + \beta_3 \gamma_4 [M_3] + \beta_4 \gamma_4 [M_4]) \quad [2-851] \end{aligned}$$

unde

$$A = \gamma_1 \delta_1 [M_1] + \gamma_1 \delta_3 [M_3] + \gamma_4 \delta_1 [M_4]$$

$$B = [M_1] + \beta_3 [M_3] + \beta_4 [M_4]$$

$$C = \alpha_3 \delta_1 [M_1] + \alpha_3 \delta_3 [M_3] + \alpha_4 \delta_3 [M_4]$$

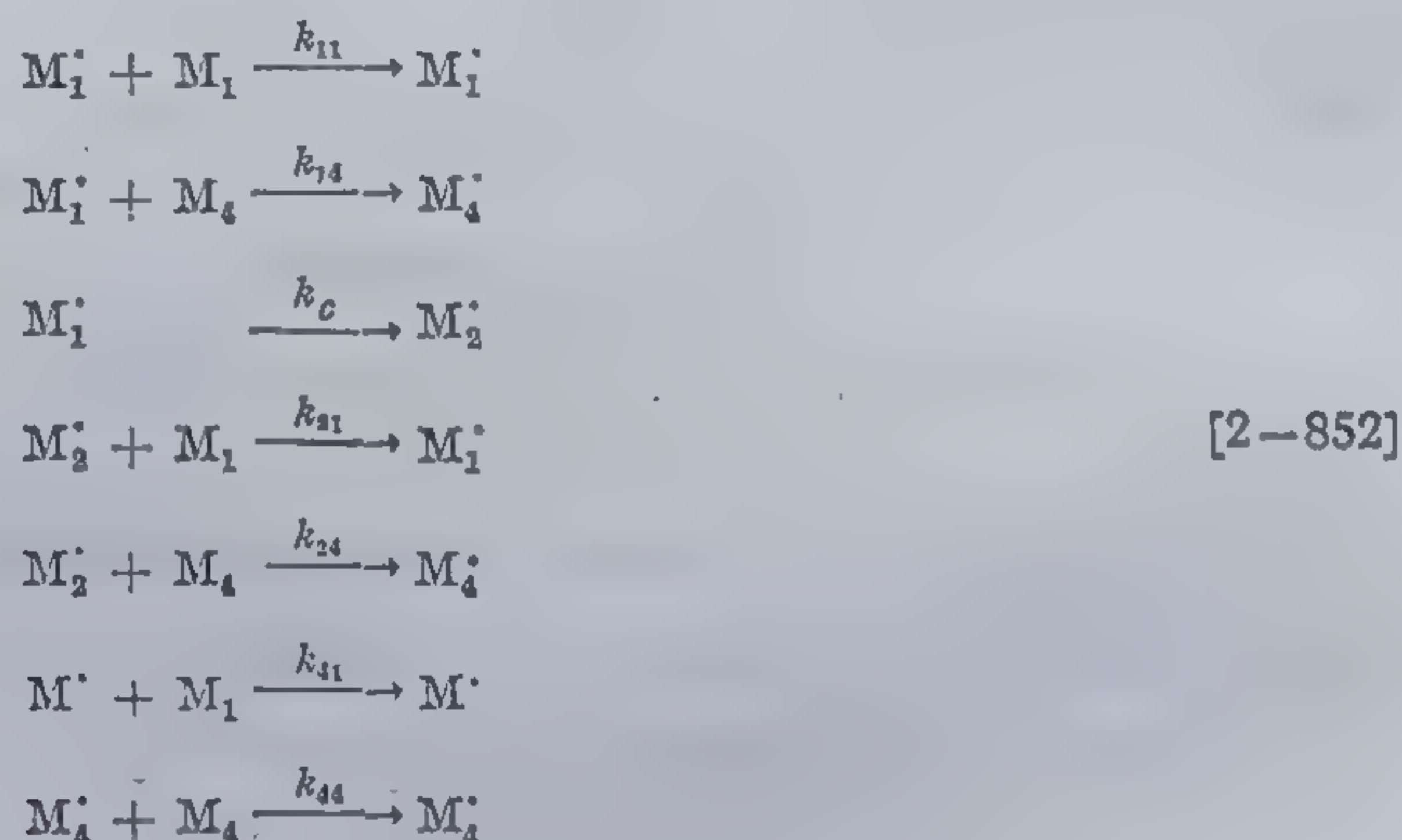
Aceste expresii, reprezintă relațiile cele mai generale de compoziție pentru ciclocopolimerizarea diolefinelor simetrice neconjugate cu monomeri vinilici. Ele explică cantitativ formarea unităților ciclice și unităților neciclizate luând în considerare și reacțiile dublelor legături laterale cu macro-radicalii din sistem.

**Expresii cinetice aproximative.** Cazul general descris mai sus este prea complicat spre a permite utilizarea datelor experimentale privind raporturile relative de reactivitate (cu un grad avansat de acuratețe) fapt ce a condus la stabilirea unor ecuații aproximative.



Una dintre cele mai utile aproximări consideră că în stadiile incipiente ale reacției copolimerul reprezintă o fracție mică comparativ cu întregul sistem de reacție. Deci legăturile duble laterale formate prin reacțiile caracterizate prin constantele  $k_{11}$  și  $k_{14}$  reprezintă o proporție redusă din totalul legăturilor duble disponibile pentru reacție. Astfel se apreciază că viteza de reacție a radicalilor cu  $M_3$  este mică, datorită concentrației scăzute în  $M_3$  și că ea poate fi neglijată. Reacțiile ulterioare ale lui  $M_3$  cu monomerul său  $M_3$  pot fi de asemenea ignorată (Cinetica homociclizării în aceleași condiții a fost deja discutată în paragraful anterior).

J. R o v e r s și G. S m e t s [832] consideră că principalele reacții de creștere în acest caz sînt:



Viteza de dispariție a monomerilor e dată de relația:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1][M_1^\cdot] + k_{21}[M_1][M_2^\cdot] + k_{41}[M_1][M_4^\cdot])$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1^\cdot] + k_{21}[M_2^\cdot] + k_{41}[M_4^\cdot])[M_1] \quad [2-853]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^\cdot] + k_{24}[M_2^\cdot] + k_{44}[M_4^\cdot])[M_4] \quad [2-854]$$

În condițiile regimului staționar se obțin expresiile pentru  $[M_2^\cdot]$  și  $[M_4^\cdot]$ :

$$[M_2^\cdot] = \frac{k_c[M_1^\cdot]}{k_{21}[M_1] + k_{24}[M_4]}$$

$$[M_4^\cdot] = \frac{[M_4^\cdot][M_4]}{k_{41}[M_1]} k_{14} + \frac{k_{24}k_c}{k_{21}[M_1] + k_{24}[M_4]}$$

Vitezele relative de dispariție  $[M_1]$  —  $[M_4]$  pot fi scrise:

$$-\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_4] + k_c}{r_4[M_4] + [M_1] + k'_c(r_4[M_4] + [M_1])/(r_3[M_1] + [M_4])} \quad [2-855]$$

$$\text{unde: } r_1 = k_{11}/k_{14}; \quad r_2 = k_{21}/k_{24}; \quad r_4 = k_{44}/k_{41}; \quad k_c = \frac{k_c}{k_{11}}; \quad k'_c = \frac{k_c}{k_{14}}.$$



Cînd  $k_c$  și  $k'_c$  au valori mari în comparație cu  $r_1[M_1] + [M_4]$  și  $r_4[M_4] + [M_1]$  ecuația [2-855] se reduce la [2-832].

W. E. G i b b s și R. M. M c. H e n r y [844] iau de asemenea în considerație o aproximare în care reacțiile radicalilor cu  $M_3$  au viteze mici, exprimînd că:

$$\begin{aligned} d[m_1] : d[m_3] : d[m_4] : \\ [M_1]([M_1] + \alpha_c + \alpha_4[M_4]) : \\ - [M_1]([M_1] + \alpha_4[M_4]) : \\ [M_4]([M_1] + [M_4]/\delta_1)(\alpha_4 + \alpha_c/([M_1]/\beta_4 + [M_4])) \end{aligned} \quad [2-856]$$

Relația pentru  $d[m_1]/d[m_4]$  poate fi rearanjată după expresia lui R o w e r s - S m e t s:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{[M_1] + \alpha_c + \alpha_4[M_4]}{\alpha_4([M_1] + [M_4]/\delta_1) + \alpha_c([M_1] + [M_4])/\delta_1([M_4] + [M_1])} \quad [2-857]$$

$\alpha_c$ ,  $\alpha_4$ ,  $\delta_1$  și  $\beta_4$  au semnificațiile amintite.

Cînd  $\alpha_c$  devine mare comparativ cu  $[M_1] + \alpha_4[M_4]$  și  $\alpha_4([M_1] + [M_4]/\delta_1)$  ecuația [2-857] se reduce la [2-832].

S-au dedus de asemenea relații pentru evaluarea rapoartelor  $d[m_1]/d[m_c]$  și  $d[m_4]/d[m_c]$  unde  $[m_c]$  este concentrația unităților ciclizate în polimer:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = 1 + \frac{[M_1]}{k_c} + \frac{[M_4]}{k_c} \quad [2-858]$$

$$\frac{d[m_4]}{d[m_c]} = [M_4] \left( 1 + r_4 \frac{[M_4]}{[M_1]} \right) \left( \frac{1}{k_c} + \frac{1}{r_2[M_1] + [M_4]} \right) \quad [2-859]$$

Cînd gradul de ciclizare al diolefinei nu este afectat de prezența comonomerului ( $k_{14} \rightarrow 0$ ) ecuația [2-859] poate fi simplificată:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{r_2[M_1] + [M_4]}{r_4[M_4] + [M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{k_c} \right) \quad [2-860]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = 1 + \frac{[M_1]}{k_c} \quad [2-861]$$

$$\frac{d[m_4]}{d[m_c]} = \frac{[M_4]}{[M_1]} \cdot \frac{r_4[M_4] + [M_1]}{r_2[M_1] + [M_4]} \quad [2-862]$$

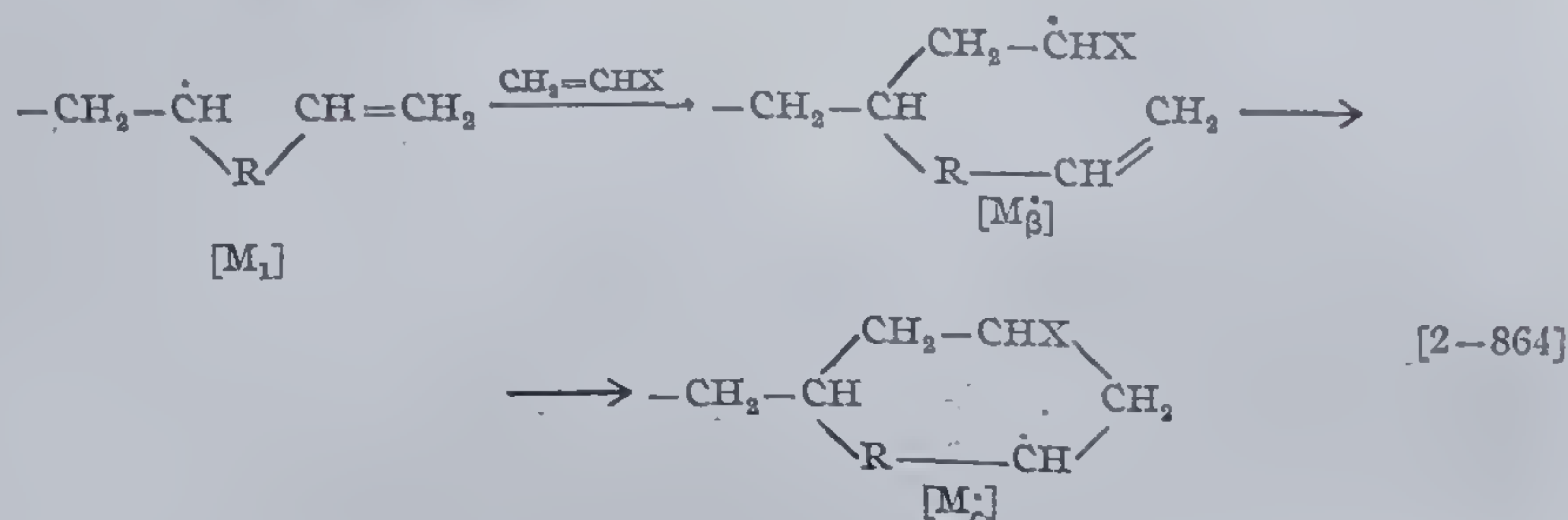
făcînd notațiile:  $\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \rho$ ;  $\frac{[M_1]}{[M_4]} = R$  și  $\frac{d[m_c]}{d[m_4]} = \Delta$ , rezultă:

$$\frac{1}{R} \left( 1 + \frac{\rho}{1 + [M_1]/k_c} - 1 \right) = r_2 - r_4 \left( \frac{\rho}{R^2(1 + [M_1]/k_c)} \right) \quad [2-863]$$

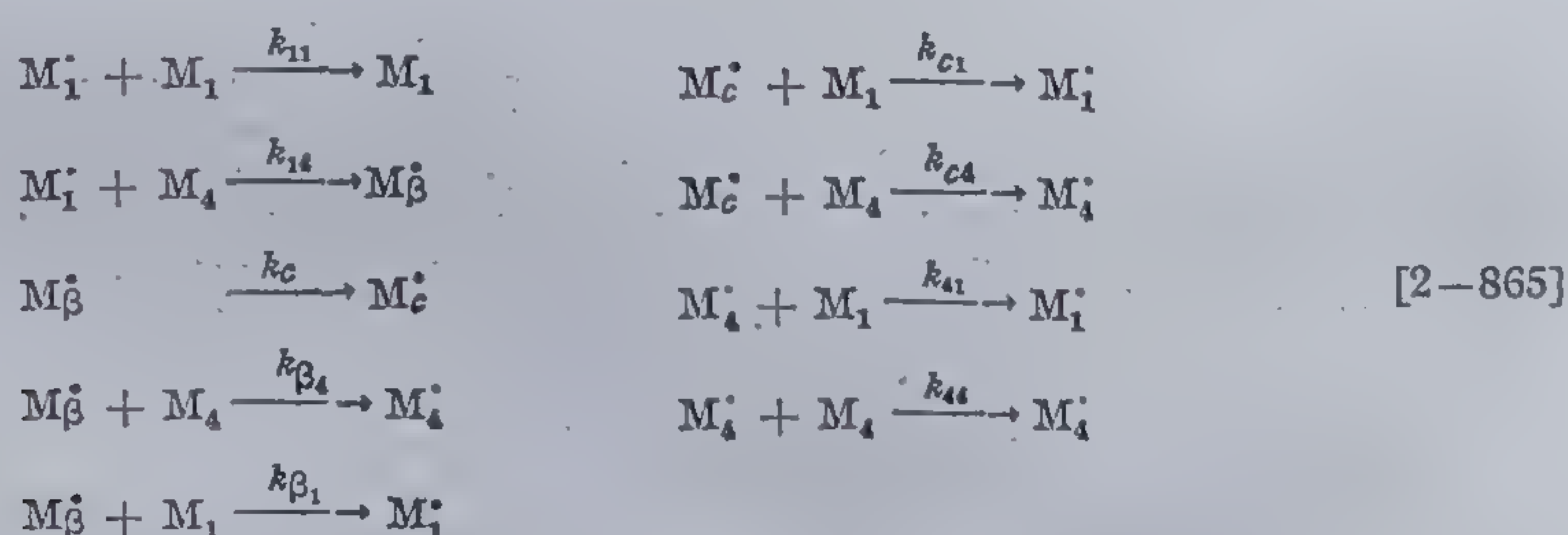
**Cinetica ciclopimerizării diolefinelor 1,4.** Semnificativă în acest caz este ciclocopolimerizarea unor diolefine ca divinileterul, divinilsulfura, divinilsulfona, și 1,4 pentadiena cu monomeri vinilici. S-a arătat deja că radicalii formați inițial din aceste diolefine nu sînt capabili să ciclizeze căci



ar conduce la cicluri instabile, de patru termeni. Totuși prin introducerea unei noi unități monomere de tip  $M_1$  sau  $M_4$  procesul se desfășoară prin intermediul ciclurilor de șase termeni:



Reacțiile de creștere posibile sînt:



În descrierea cinetică a acestui proces se pleacă de la presupunerea că radicalul rezultat prin interacțiunea  $\text{M}_1^\cdot + \text{M}_1$  nu este capabil de ciclizare, iar dispariția nesaturării grupelor laterale prin reacții cu radicalii nu este importantă pentru compoziția copolimerului format. Viteza de consum a monomerilor poate fi exprimată prin:

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = 2(k_{11}[\text{M}_1^\cdot] + k_{\beta 1}[\text{M}_\beta^\cdot] + k_{c1}[\text{M}_c^\cdot] + k_{41}[\text{M}_4^\cdot])[\text{M}_1] \qquad [2-866]$$

$$-\frac{d[\text{M}_4]}{dt} = (k_{14}[\text{M}_1^\cdot] + k_{\beta 4}[\text{M}_\beta^\cdot] + k_{c4}[\text{M}_c^\cdot] + k_{44}[\text{M}_4^\cdot])[\text{M}_4] \qquad [2-867]$$

Vitezele de modificare a concentrației radicalilor sînt:

$$\frac{d[\text{M}_1^\cdot]}{dt} = -k_{14}[\text{M}_1^\cdot][\text{M}_4] + (k_{\beta 1}[\text{M}_\beta^\cdot] + k_{c1}[\text{M}_c^\cdot] + k_{41}[\text{M}_4^\cdot])[\text{M}_1]$$

$$\frac{d[\text{M}_4^\cdot]}{dt} = [\text{M}_4](k_{\beta 4}[\text{M}_\beta^\cdot] + k_{c4}[\text{M}_c^\cdot] - k_{41}[\text{M}_4^\cdot])[\text{M}_1]$$

$$\frac{d[\text{M}_c^\cdot]}{dt} = k_c[\text{M}_\beta^\cdot] - (k_{c1}[\text{M}_c^\cdot] + k_{c4}[\text{M}_c^\cdot])[\text{M}_4]$$



Plecînd de la aceste ecuații și admițînd starea staționară se găsesc expresiile  $M_1^*$ ,  $M_3^*$  și  $M_4^*$  în funcție de  $M_2^*$ :

$$\begin{aligned} [M_1^*] &= ([M_2^*]/k_{14}[M_4]k_c)(k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4])(k_{\beta 1}[M_1] + k_{\beta 4}[M_4] + k_c) \\ [M_4^*] &= ([M_2^*]/k_{41}[M_1]k_c)[k_{c4}[M_4]k_c + k_{\beta 4}[M_4](k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4])] \\ [M_3^*] &= ([M_2^*]/k_c)(k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4]) \end{aligned}$$

Înlocuind aceste expresii în ecuațiile referitoare la calculul  $-d[M_1]/dt$  și  $-d[M_4]/dt$  și împărțind primul raport prin ultimul, după simplificările posibile, rezultă:

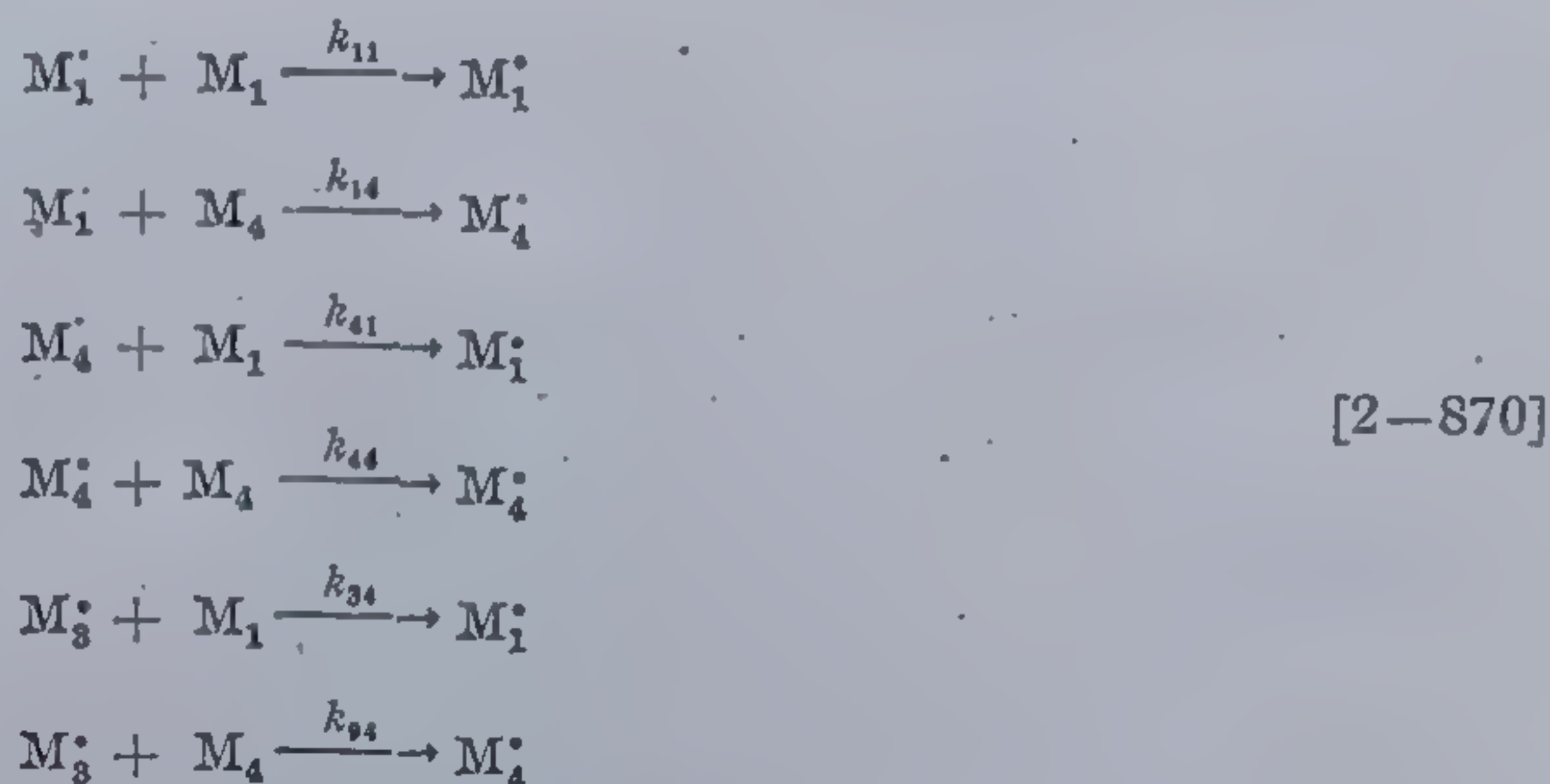
$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{1 + r_1[M_1]/[M_4][1/[M_4] + a(1 + [M_1]/r_\beta[M_4])]}{a[(M_1)/r_\beta[M_4] + r_4[M_4]/[M_1] + 2] + (1/[M_4])(1 + r_4[M_4]/[M_1])(1 + r_c[M_1]/[M_4])} \quad [2-868]$$

unde  $r_1 = k_{11}/k_{14}$ ;  $r_\beta = k_{\beta 4}/k_{\beta 1}$ ;  $r_4 = k_{44}/k_{41}$ ;  $r_c = k_{c1}/k_{c4}$ ;  $a = k_c/k_{\beta 4}$ .

Pentru unitățile structurale ciclice se poate deduce similar raportul:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = [(r_1[M_1]/[M_4]) + 1][(M_1)/r_{\beta a} + ([M_4]/a) + 1] \quad [2-869]$$

**Cinetica ciclocopolimerizării diolefinelor neconjugate.** O extindere a cazului general se poate face pentru situația în care o diolefină incapabilă de homociclopimerizare (*m*- sau *p*-divinilbenzenul) copolimerizează totuși cu un monomer monovinilic. În acest caz  $k_c = 0$ , adică nu se formează radicali ciclici. Reacțiile de creștere sînt:



Reacții de reticulare:



Viteza de formare a lui  $M_3$  este dată de:  $k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{14}[M_1^*][M_4]$ . Vitezele de apariție a unităților structurale  $[m_1]$  și  $[m_4]$  în polimer pot fi reprezentate ca:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = (k_{11}[M_1^*] + k_{31}[M_3^*] + k_{41}[M_4^*])[M_1] \quad [2-872]$$

$$\frac{d[m_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^*] + k_{34}[M_3^*] + k_{44}[M_4^*])[M_4] \quad [2-873]$$



Viteza totală de formare a unităților  $M_3$  în lanțul macromolecular este:

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^*] - (k_{13}[M_1^*] + k_{33}[M_3^*] + k_{43}[M_4^*])[M_3] \quad [2-874]$$

Ecuațiile stării staționare sînt:

$$(k_{31}[M_3^*] + k_{41}[M_4^*])[M_1] = (k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^*]$$

$$(k_{13}[M_1^*] + k_{43}[M_4^*])[M_3] = (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4])[M_3^*]$$

$$(k_{14}[M_1^*] + k_{34}[M_3^*])[M_4] = (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3])[M_4^*]$$

Acest sistem de ecuații liniare, dependente, omogene, poate fi rezolvat pentru orice concentrație a radicalilor în funcție de celelalte două. Pentru  $d[m_1]/d[m_4]$  rezultă:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]([M_1] + \alpha_3[M_3] + \alpha_4[M_4])(\delta_1\gamma_1[M_1] + \gamma_4\delta_4[M_4] + \gamma_1\delta_3[M_3])}{[M_4](\delta_1[M_1] + \delta_3[M_3]) + [M_4](\alpha_4[M_4] + \alpha_3\gamma_4[M_3] + \alpha_4\gamma_4[M_4])} \quad [2-875]$$

unde  $\alpha_3 = k_{13}/k_{11}$ ;  $\alpha_4 = k_{14}/k_{11}$ ;  $\gamma_1 = k_{31}/k_{33}$ ;  $\gamma_4 = k_{34}/k_{33}$ ;  $\delta_1 = k_{41}/k_{44}$ ;  $\delta_3 = k_{43}/k_{44}$

Neglijînd reacțiile radicalilor cu  $M_3$  și cele ulterioare ale lui  $M_3$  rezultă:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_4]}{r_4[M_4] + [M_1]} \quad [2-876]$$

Tabela 148

Raporturile reactivităților relative pentru diferite sisteme [153]

| Monomerul 1           | Monomerul 4          | $r_1 \left( \frac{k_{31}}{k_{34}} \right)$ | $r_4 \left( \frac{k_{44}}{k_{41}} \right)$ |
|-----------------------|----------------------|--|--|
| Anhidridă metacrilică | Vinilbenzilsulfură   | 0,8  | 0  |
|                       | 2-cloretilvinileter  | 6,1  | 0  |
|                       | Monoaliluree         | 28   | 0  |
|                       | Alilcloracetat       | 42   | 0  |
| Metilmetacrilat       | Alilcloracetat       | 50   | 0  |
| Monoaliluree          | Laurilmetacrilat     | -0,22                                      | 29,9                                       |
| NN' dialiluree        | Laurilmetacrilat     | -0,12                                      | 29,0                                       |
| NN dialiluree         | Laurilmetacrilat     | -0,014                                     | 58,4                                       |
| NN dialilmelamină     | Metilmetacrilat      | -0,015                                     | 27,8                                       |
|                       | Acrilat de vinil     | 0,80                                       | 1,44                                       |
|                       | Acetat de vinil      | -0,12                                      | 102,3                                      |
| Dialilbutilfosfat     | Dodecilmetacrilat    | 0,09                                       | 18,7                                       |
| Dialilfenilfosfatoxid | Dodecilmetacrilat    | -0,011                                     | 10   |
| Dialilftalat          | Acetat de vinil      | 2,0  | 0,72                                       |
|                       | Clorură de vinil     | 0,2  | 5,0  |
| Divinileter           | Acrilonitril         | 0,012                                      | 0,47                                       |
| Etilvinileter         | Acrilonitril         | 0,015                                      | 0,7  |
| Etinilvinileter       | Acrilonitril         | 0,015                                      | 0,7  |
| 1,4 Pentadienă        | Acrilonitril         | 0  | 0,56                                       |
| 1-Hexenă              | Acrilonitril         | 0  | 12,2                                       |
| Norbornadienă         | Clorură de vinil     | 0,35                                       | 0,74                                       |
|                       | Clorură de viniliden | 0,08                                       | 1,41                                       |
|                       | Acrilonitril         | 0,08                                       | 0,67                                       |
|                       | Acrilat de etil      | 0,01                                       | 3,05                                       |
|                       | Metacrilat de metil  | 0  | 10,0                                       |



unde  $r_1 = k_{11}/k_{14} (= 1/\alpha_4)$ ;  $r_4 = k_{44}/k_{41} (= 1/\delta_1)$ ,  $M_1$  — reprezentînd concentrația molară a legăturilor duble diolefinice. Datele privind reactivitățile relative — deși încă limitate permit totuși compararea reactivității diferiților radicali față de comonomerii vinilici. Tabela 148 sintetizează asemenea rezultate pentru diferite sisteme.

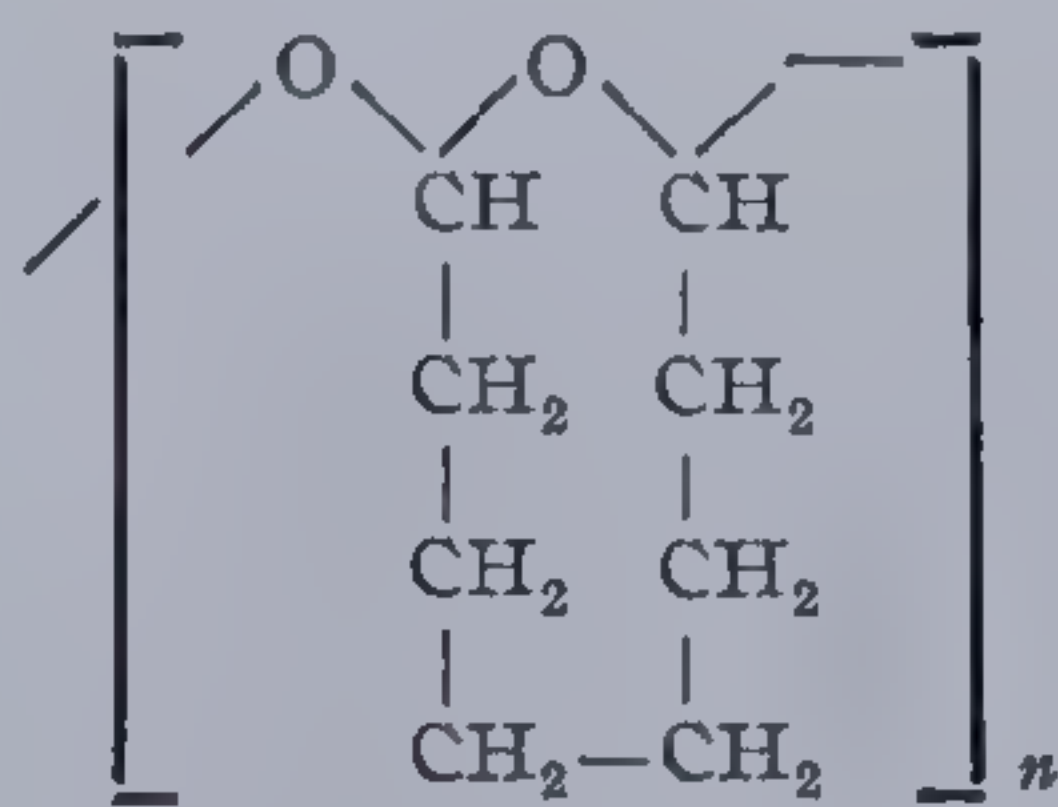
### 2.7.3. Ciclopolimerizarea ionică

Numărul monomerilor de tip 1,5 sau 1,6 heptadienic cercetați în procesul de ciclopolimerizare ionică este redus. N. D. Field [807] a descris sinteza și ciclopolimerizarea 2,6 difenil, 1,6 heptadienei, prin inițiere cationică, anionică sau de tip Ziegler-Natta.

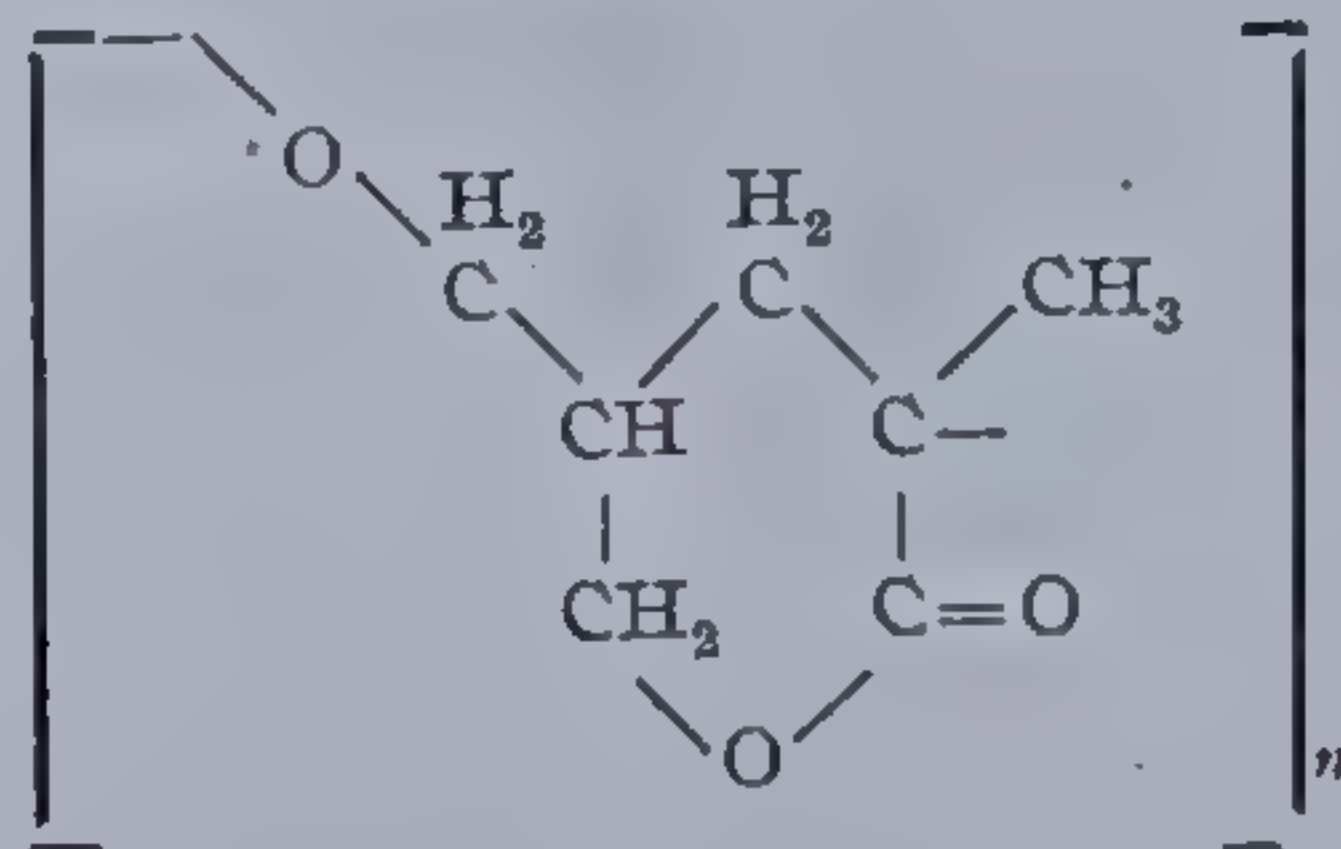
#### 2.7.3.1. Ciclopolimerizarea cationică

Ciclopolimerizarea de tip cationic s-a realizat utilizînd în principal trifluorura de bor drept catalizator, dizolvată în hexan, sulfură de carbon sau sub formă eterată.

J. N. Koral și E. N. Smolin [845] au studiat polimerizarea aldehidei suberice  $\text{OHC}(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ , folosind catalizatori specifici activării grupei carbonil, cum ar fi trietilalumiul sau trifluorura de bor eterată. Polymerul rezultat conține grupe carbonil laterale, libere, avînd unitatea structurală:



Glicidilmetacrilatul copolimerizează cationic cu glicidilacrilatul în prezența trifluorurii de bor eterate, conducînd la produse de reacție cu unități structurale ciclice de tip eter-lactonic [846]:



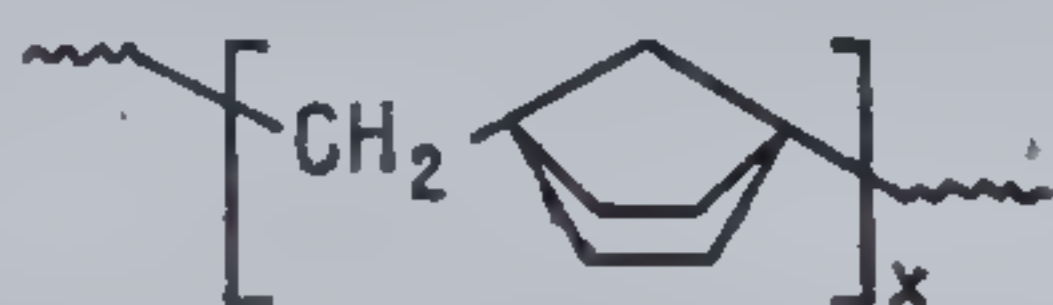
Ciclopolimerizarea s-a condus și cu catalizatori Ziegler-Natta în scopul sintezei unor compuși stereoregulați. În prezența amestecului triizo-



butilaluminu +  $\text{TiCl}_4$  procesul decurge lent, abia după 4 zile se atinge un randament de 71% polimer.

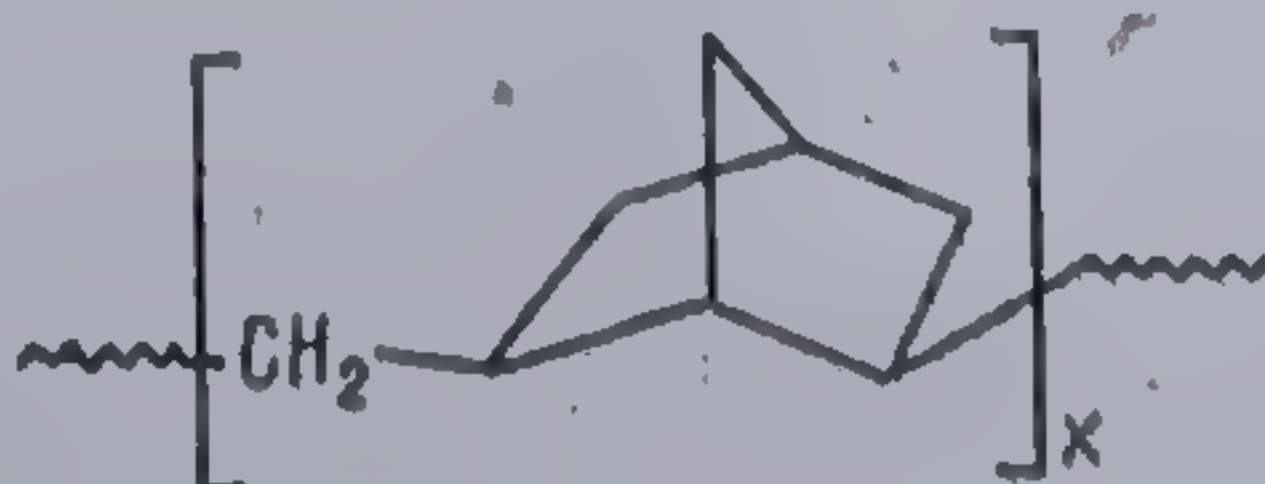
B. K. C. Stim, H. S. Makowski și Z. W. Wilshinski [847] au obținut polimeri cristalini din etilenă și 1,5 hexadienă caracterizați printr-un larg spectru de compoziții, folosind drept catalizator amestecuri de  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  și trietilaluminu. Studiile cu raze X au arătat că s-au obținut microdomenii cristaline pentru toată gama de compoziții cercetată. S-a conchis că produsele astfel sintetizate constau din blocuri cristalizate de poli (1,5 hexadienă) și polietenă.

În sisteme cationice s-a reușit prin *polimerizare transanulară* să se obțină compuși macromoleculari cu unități structurale biciclice. Reacția constă în transformarea printr-un proces particular de ciclopimerizare a monomerilor ciclici în unități structurale biciclice. Astfel L. E. Ball și H. J. Harwood [848] au raportat obținerea unui polimer din 1,4 dimetilenciclohexan în care unitățile structurale reprezintă cicluri de norbornil. Polimerizarea s-a realizat cu trifluorură de bor dizolvată în clorură de metilen la temperaturi de  $-80$  —  $-20^\circ\text{C}$ . Polimerul se caracterizează prin masă moleculară relativ mică, se dizolvă în solvenți aromatici, este rezistent la bromurare și nu se topește sub  $250^\circ\text{C}$ . Toate dovezile experimentale au confirmat structura poli(metilen 1,4 biciclo [221] heptanică), obținută printr-un mecanism de creștere inter- intramoleculară. Unitatea structurală poate fi reprezentată ca:



Un monomer asemănător a fost studiat de către G. B. Butler și M. L. Miles [849]. Pornind de la 1-vinil-4-metilenciclohexan, ei arată că polimerizarea se produce sub acțiunea trifluorurii de bor cât și a catalizatorilor Ziegler. În primul caz rezultă, cu un randament de 79%, un polimer fuzibil cu slabă nesaturare reziduală, datorită dublei legături vinilice. Prin spectroscopie RMN s-a dovedit că 50% din numărul unităților structurale introduse în lanțul molecular, se sintetizează prin mecanism ciclic, reprezentând metilen [2, 2, 2] biciclooctan, restul sînt unități metilene la care se fixează grupe vinilice laterale.

Formarea structurilor bi- și triciclice se constată și la polimerizarea unor catene deschise, dar ramificate (în formă de stea) de tipul trienelor sau tetraenelor. Astfel, bromurile de trialilet și tetraalilamoniu s-au transformat în polimeri solubili, caracterizați printr-un grad redus de nesaturare [828]. 3-vinil,1,5 hexadiena trece în prezența unui catalizator Ziegler într-un polimer solubil cu unități structurale biciclice de [2, 2, 1] heptil legate în poziție, 2, 6, de forma:



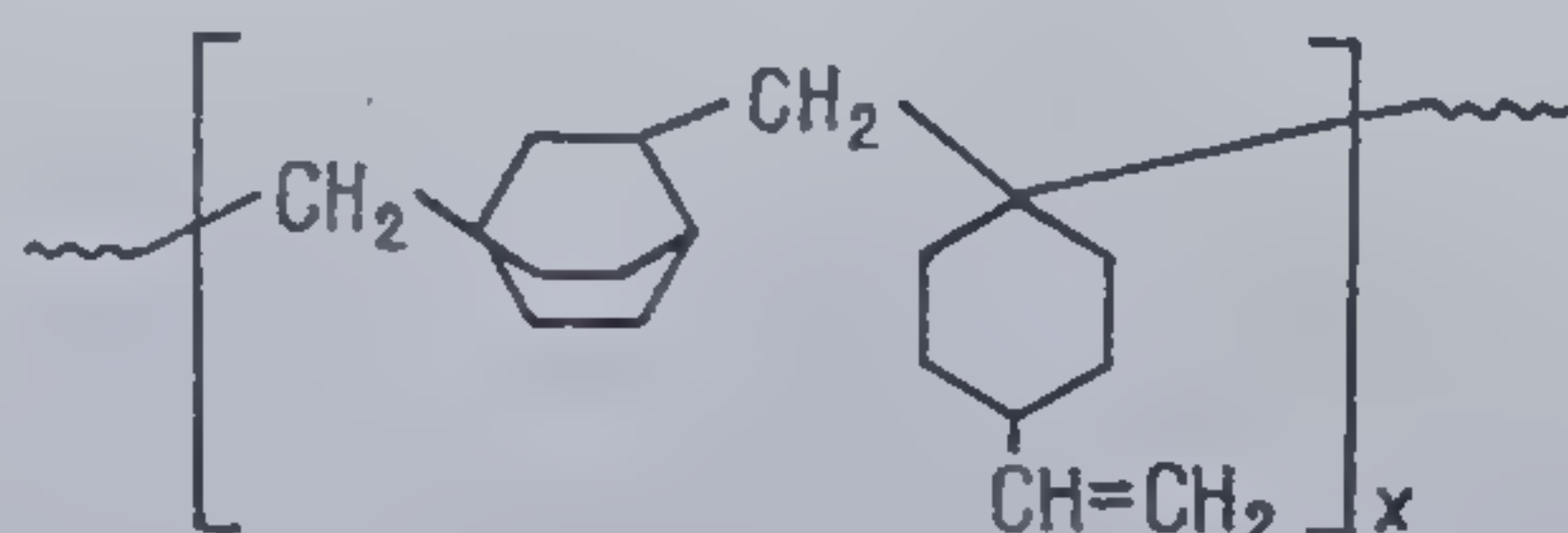


Triailmetilsilanul s-a polimerizat de asemenea în prezența catalizatorilor Ziegler, conducând la produse macromoleculare solide, solubile, cu grad redus de nesaturare și alte proprietăți concordante cu cele ale unităților structurale [3, 3, 1] biciclice.

P. J. Graham și colab. [850] au polimerizat 2-carbo-etoxi biciclo [2, 2, 1] hepta-2,5 diena, obținând polimeri cu masă moleculară mare, solubili saturați, unitățile structurale fiind de tip nortriciene. Se consideră [772] că asemenea polimerizări transanulare ale bicicloheptadienelor implică activarea legăturilor duble și stabilizarea prin rezonanță a radicalilor în timpul procesului.

R. Reichen și colab. [851] folosind catalizatori Ziegler formați din triizobutilaluminu și  $\text{TiCl}_4$  polimerizează *cis, cis*, 1,5 ciclooctadiena obținând poli(2,6 biciclo [3, 3, 0] octan).

Printr-un mecanism cationic, cu catalizator trifluorură de bor în stare gazoasă, la temperatura de  $-78^\circ\text{C}$  s-a polimerizat de asemenea 1-vinilmtilenciclohexanul, care se transformă într-un polimer constituit din unități 1,3 metilenbiciclo [2, 2, 2] octan [843]:



Divinilformalii și acetalii alifatici polimerizează cationic transformându-se în polimeri ciclici [852].

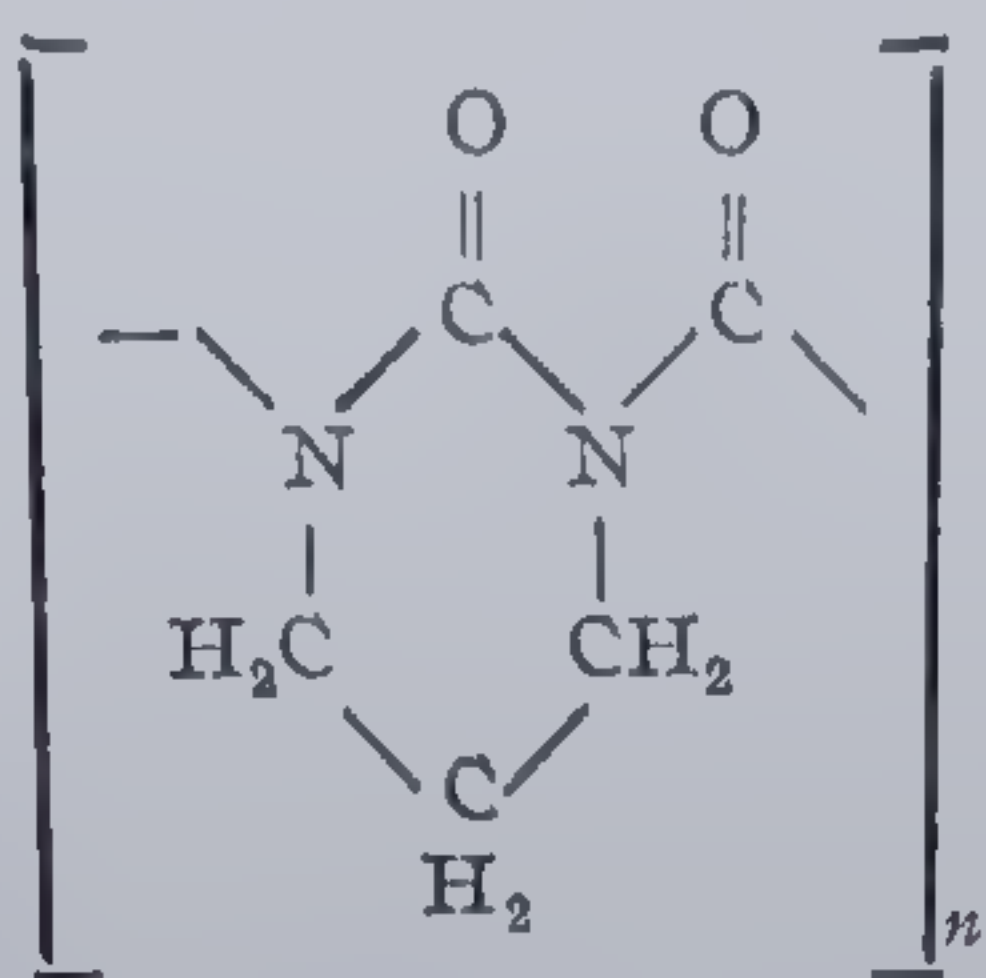
#### 2.7.3.2. Ciclopolimerizarea anionică

J. F. Jones [803] semnalează primul ciclopolimerizarea de tip anionic în timpul sintezei diacrililmetanului, prin condensarea Claisen a metilvinilcetonei cu acrilatul de etil. Proprietățile polimerului concordă cu ale unui produs rezultând din ciclopolimerizarea diacrililmetanului. Rezultatele obținute probează că pe măsura formării diacrililmetanului, acesta se polimerizează în prezența anionilor existenți în sistemul de condensare Claisen. Ulterior [853] s-a arătat că polimerul descris de către J. F. Jones este de fapt un copolimer al diacrililmetanului cu metilvinilcetona, existentă în mediul de reacție. Homopolimerul diacrililmetanului a fost ulterior sintetizat [854] în prezența monoxidului de sodiu, drept catalizator la temperatura de  $-75^\circ\text{C}$ . Transformarea are loc în proporție de 90% și conduce la un produs galben intens, solubil în apă, dimetilsulfoxid, dimetilacetamidă și dimetilformamidă. El reprezintă de fapt sarea de sodiu a poli (diacrililmetanului).

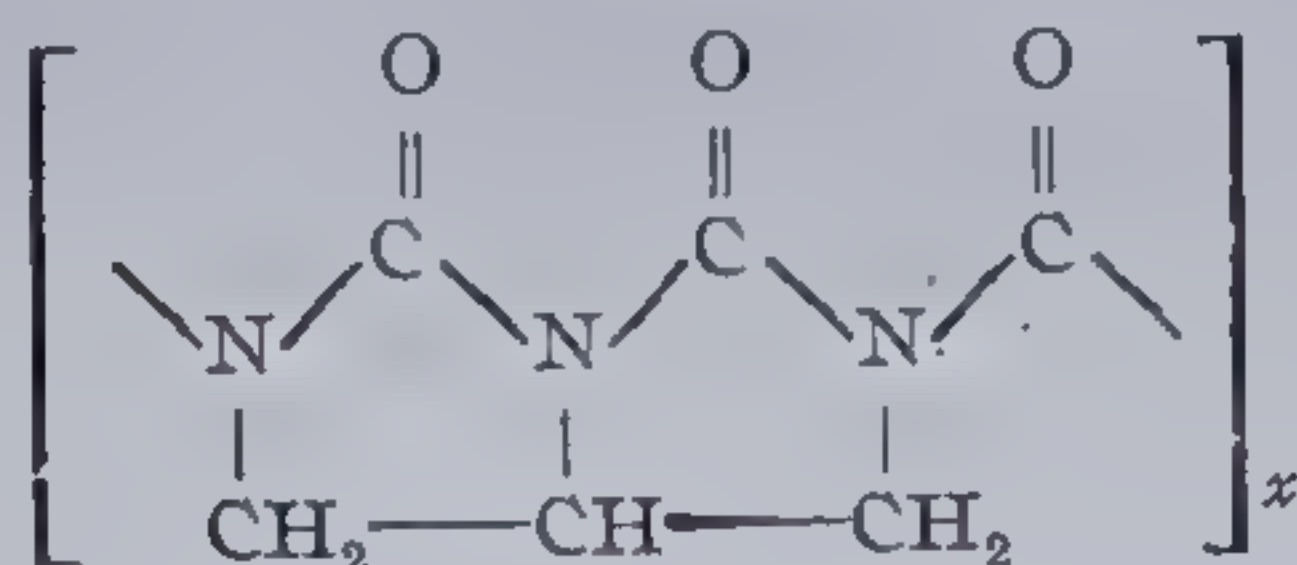
W. L. Miller și W. B. Black [855] au descris polimerizarea ciclică a trimetilendiizocianatului, în prezența unor catalizatori ca cianură de sodiu în dimetilformamidă sau butillitiu în heptan. Polimerii s-au carac-



terizat prin determinări de solubilitate, analiză termică diferențială și termogravimetrică, IR, raze X, măsurători de viscozitate, dovedindu-se structura lor liniară, cristalină, corespunzătoare unor lanțuri constituite din :



Similar s-a condus polimerizarea ciclică anionică a 1,2 diizo și 1,2,3 triizocianaților, care se finalizează cu produse conținând grupe carbonilice, atât în ciclu cât și în afara lui. Plecând de la propan 1,2,3 triizocianat se obțin unități structurale de forma [856]:



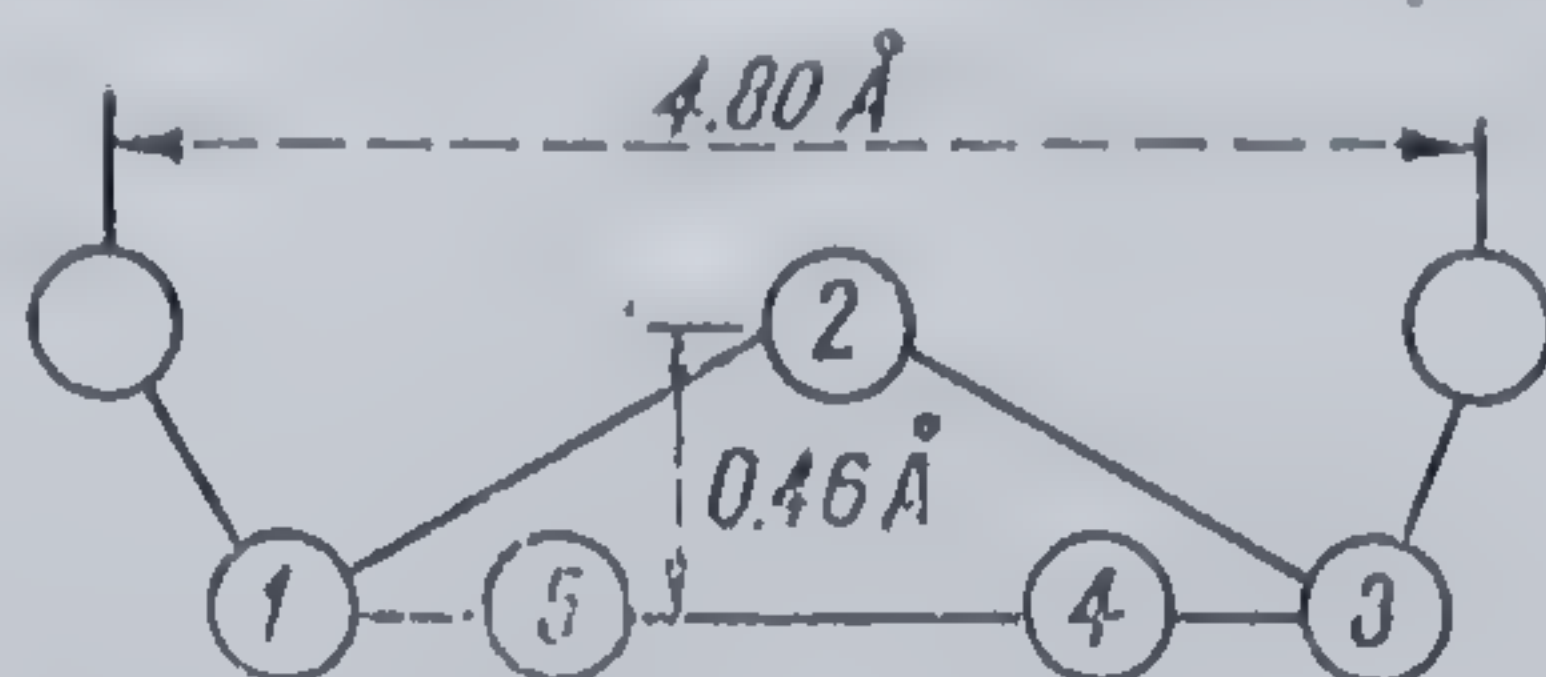
Alte ciclopolimerizări anionice privesc anhidrida glutarică [855, 857—860]. În sfârșit alt caz interesant este al ciclopolimerizării aldehidei crotonice în prezența unei fosfine terțiare [861]. S-a dovedit prin spectroscopie IR prezența grupărilor carbonil, eterice, carbonil conjugate, hidroxil și o oarecare nesaturare reziduală. În baza datelor obținute s-a tras concluzia că produsul de reacție este pe de o parte, rezultatul unei polimerizări vinilice și în același timp al unei reacții de ciclizare a grupărilor aldehidice vicinale, laterale. Acest mod de ciclizare a fost semnalat anterior pentru a explica structura diferitelor poliacroleine [862].

### 2.7.3.3. Ciclopolimerizarea coordinată

Primul exemplu de ciclopolimerizare realizată în prezența catalizatorilor Ziegler a fost acela al 1,5 și 1,6 heptadienei, realizat de către C. S. Marvel și J. K. Stille [863]. Ambii polimeri sînt solubili, aproape saturați, caracterizați prin unități structurale de ciclopentan și ciclohexan, structură confirmată ulterior de către H. S. Makowski și K. C. Skim [864]. Polimerizarea s-a condus în prezența catalizatorilor alchilmetalici coordinați, modificați. Proprietățile produselor sintetizate au putut fi variate prin modificarea catalizatorului și modului de preparare, dar ele au avut întotdeauna caracter cristalin, cu densități depășind 1,08 g/cm<sup>3</sup>, puncte de topire peste 100°C și catene extrem de flexibile. Prin difracția cu raze X s-a



dovedit că elementul de periodicitate are o lungime de  $4,80\text{\AA}$  ceea ce corespunde unei structuri liniare de lanț constând din unități 1-metilen-3-ciclopentil așezate în zig-zag. Se consideră că unitatea structurală a poli(1,5 hexadienei) poate fi reprezentată spațial astfel:



C. S. Marvel și R. G. Woolford [865] au polimerizat dialidimetilsilan folosind un catalizator tip Ziegler — triizobutilaluminu și  $\text{TiCl}_4$  în heptan la  $30^\circ\text{C}$ . Polimerii au consistență începând de la cea a uleiurilor vâscoase, până la cea caracteristică solidelor, albe, cu puncte ridicate de topire. La temperaturi de  $300^\circ\text{C}$  produsul solid se îngălbenește, iar peste  $376^\circ$  rezultă o topitură clară de culoarea chihlimbarului.

G. V. Topkiev și colab. [866] au obținut lichide distilabile, probabil trimeri și tetrameri ciclici prin acțiunea catalizatorului trietilaluminu —  $\text{TiCl}_4$  asupra dialidietilsilanului și dialidimetilsilanului. Ei au obținut și produse solide, stabile la temperaturi mai mari de  $300^\circ\text{C}$ . Similar au putut fi ciclopolimerizați dialidimetil- și dialildifenilsilani [867].

#### 2.7.4. Structura lanțului în ciclopolimerizare

Marele avânt al chimiei macromoleculare în domeniul sintezei polimerilor stereoregulați a determinat cercetări și în domeniul ciclopolimerizării. Lucrările lui T. G. Fox și colab. [868] au demonstrat clar că polimerizarea radicalică cmogenă a monomerilor vinilici, conducând la catene cu atomi asimetrici este stereospecifică și depinde de temperatură și de alți factori. Polimerizările radicalice, efectuate la temperaturi scăzute, au condus în special la forme sindiodactice [869, 870]. Într-un studiu al factorilor care influențează stereoregularitatea în timpul polimerizării radicalice a anhidridei metacrilice, W. L. Miller, W. S. Brey și G. B. Butler [871] au observat că în adevăr, apare un control stereochemic și că efectele temperaturii și solvenților asupra acestuia sînt sensibile. Acești autori au realizat conversia poli(anhidridei metacrilice) la poli(metacrilat de metil) prin hidroliză și esterificare cu diazometan care la analiză RMN, a condus la următoarele observații: 1) caracterul izotactic scade puternic cu scăderea temperaturii, iar tendința pentru obținerea acestei forme este mult mai accentuată decît în polimerizarea radicalică obișnuită a metacrilatului de metil; 2) atît caracterul heterotactic cît și sindiotactic cresc cu scăderea temperaturii și de obicei  $h > s$ .

Polimerizarea la  $80^\circ\text{C}$  a dat un poli(metacrilat de metil) cu configurație aproape identică cu cea obținută de G. V. D. Thiers și F. A. Bovey [872] din metacrilat de metil la  $25^\circ\text{C}$ , prin polimerizare anionică cu *n*-butil litu.

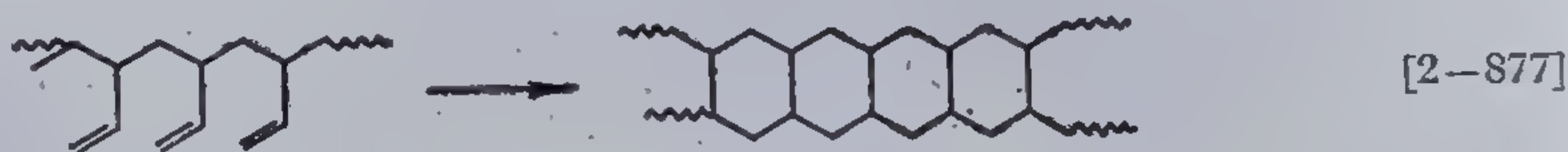


La temperaturi mai mici, va predomina structura termodinamic mai stabilă, iar cea mai stabilă configurație va fi cea în care se reduce la maxim tensiunea în ciclu și împiedecările sterice ale grupelor învecinate. Se pare că forma heterotactică este favorizată din aceste puncte de vedere.

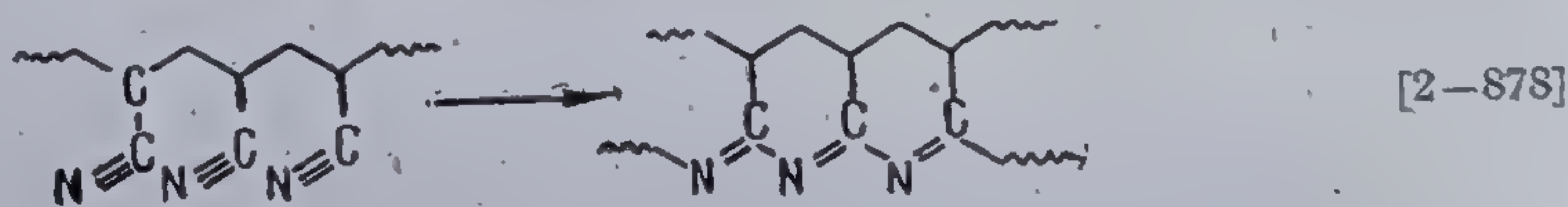
J. C. H. Hwa [873] a polimerizat anhidrida metacrilică în toluen la  $-50^{\circ}\text{C}$ , prin iradiere în ultraviolet. Polimerul este solubil și prezintă slabă nesaturare reziduală. Printr-o transformare analoagă asemănătoare cu cea descrisă anterior poli(anhidrida metacrilică) s-a convertit în poli(metacrilat de metil) și prin spectroscopie RMN s-a găsit că  $h = s \geq 49\%$  și  $i \leq 0,02$ . Polimerii par a fi formați din blocuri sindiotactice și heterotactice, de diferite lungimi, fără să existe o secvență izotactică mai mare de două unități. Aceste concluzii au fost ulterior confirmate prin determinarea izotermelor presiune-suprafață, măsurate la monostraturi de polimer în benzen și apă la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Izotermele obținute, s-au comparat cu modele pentru *polimeri standard izotactici, sindiotactici și atactici* [874].

J. Mercier și G. Smets [875] au studiat polimerizarea radicalică a anhidridei acrilice, identificând cu ajutorul spectroscopiei IR forme sindio- și izotactice. Ei au constatat că tendința de formare a structurii izotactice, este favorizată la temperaturi mai mari, rezultatele fiind cu totul concordante cu cele înregistrate la polimerizarea anhidridei metacrilice [871].

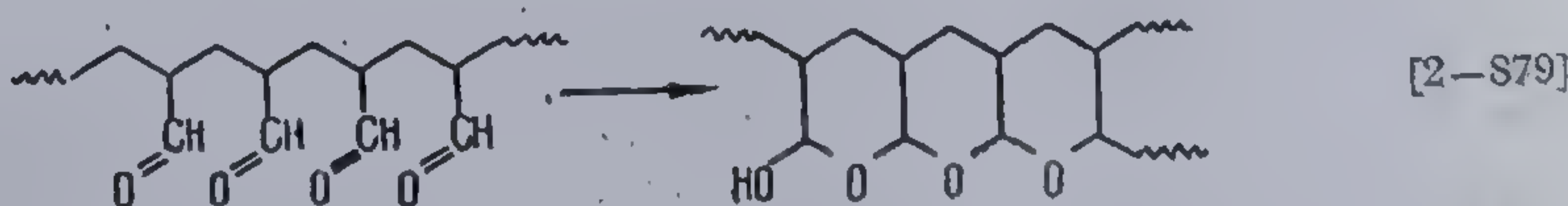
Prin extinderea principiului ciclopolimerizării a fost de asemenea posibilă sinteza unor noi tipuri structurale aparținând *polimerilor scară*. Aceștia se obțin din compuși macromoleculari liniari, substituiți, capabili într-un al doilea stadiu să sufere un proces de ciclizare. Astfel, poli(1,2 butadiena) sau poli(3,4 izoprenul) reprezintă polimeri liniari, substituiți, apți pentru o asemenea reacție [876]:



Structuri similare prezintă orlonul negru (produs de transformare termică al poli(acrilonitrilului) și poliacroleina:



sau

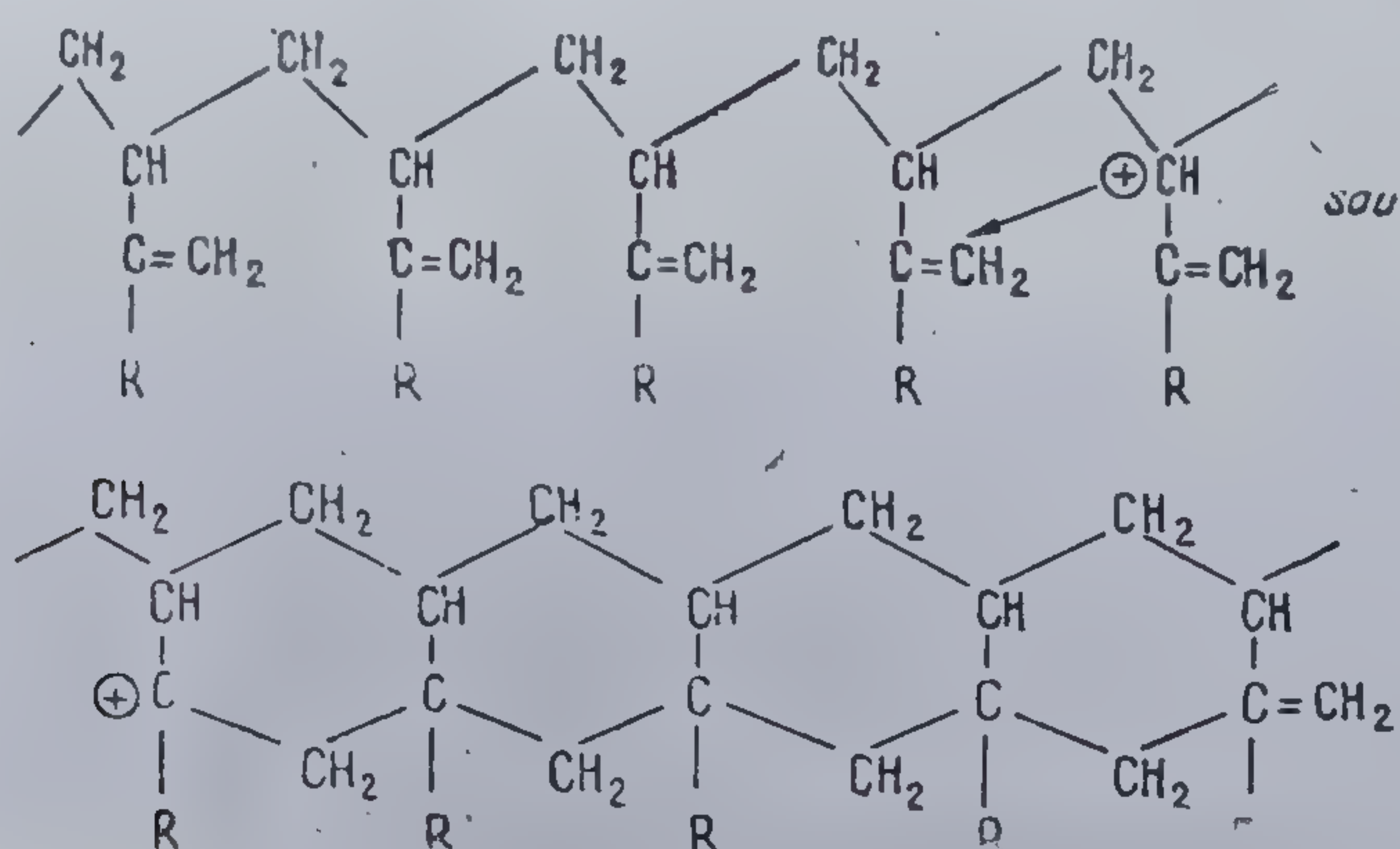


R. J. Angelo [877] și S. Tocker [878, 879], I. Kössler și colab. [880], N. G. Gaylord și colab. [881, 882] au raportat obținerea unor polimeri cu structură scară pornind de la diferiți poliizopreni sau de la monomerii corespunzători prelucrați prin polimerizare cationică [880-882].

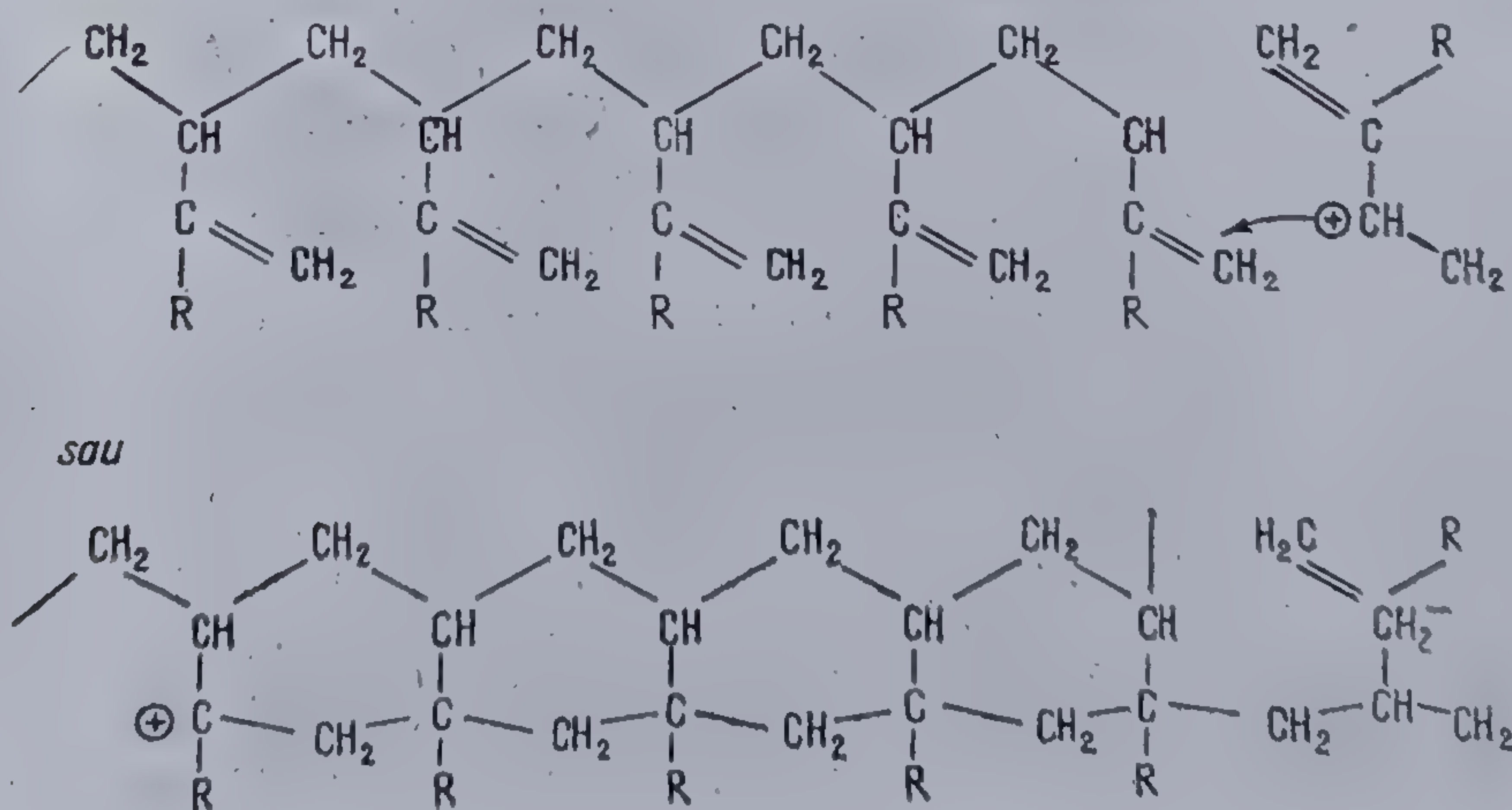


N. G. Gaylord și colab. [882] au polimerizat izoprenul, 1,3 butadiena și 2-clor-1,3 butadiena în prezența catalizatorilor complecși, constând din bromură de alchil sau arilmagneziu sau trietil amoniu și  $\text{TiCl}_4$  în exces. Polimerii obținuți sînt insolubili, probabil reticulați, cu densitate mare și termostabilitate ridicată. Lanțurile acestui polimer sînt formate din cicluri de 6 termeni, saturate, avînd forma unei scări liniare sau spiralate.

Analiza structurală a arătat că acești polimeri conțin segmente liniare 1,4 care izomerizează la forma ciclică în prezența acidului sulfuric. S-au propus două mecanisme pentru explicarea formării polimerilor scară. Întrucît sinteza a decurs într-un mare exces de halogenuri metalice se crede că inițierea se desfășoară cationic, în sensul ciclopolimerizării intramoleculare, realizînd o secvențare a ciclurilor saturate, de 6 termeni, de forma:

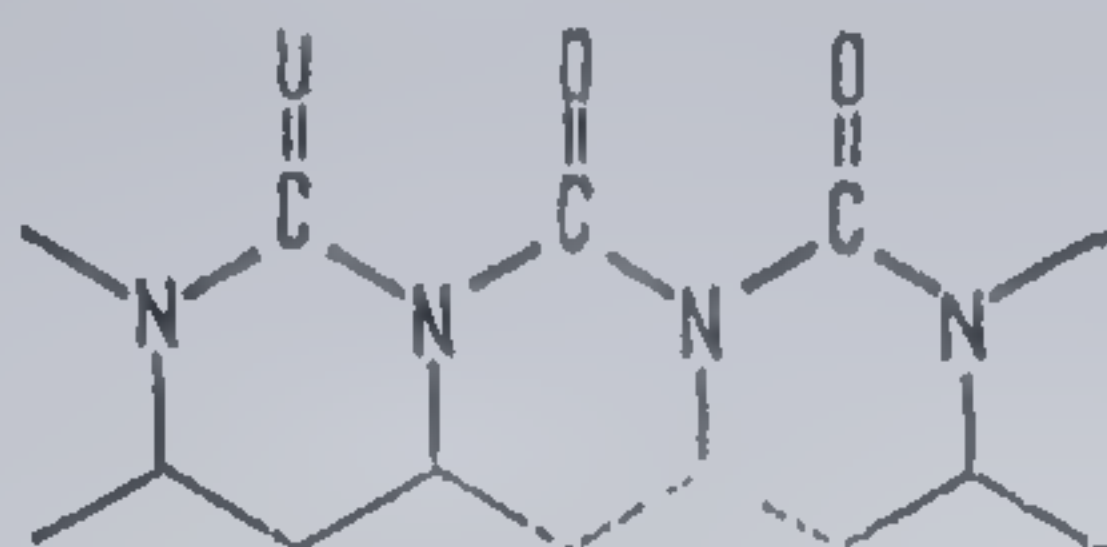


Al doilea mecanism ipotetic implică o reacție de ciclizare inițiată prin atacul centrului activ al unității de monomer, sau al unui lanț în creștere asupra dublei legături laterale a unei macromolecule:





C. G. Overberger și colab. [883, 884] au realizat o polimerizare în două stadii a vinilizocianatului sintetizând polimeri cu structură tip scară:



În primul stadiu se lucrează în prezența cianurii de sodiu dizolvată în dimetilformamidă la  $-55^{\circ}\text{C}$ , iar în cel de al doilea se introduce AIBN și se ridică temperatura la  $80^{\circ}\text{C}$ .

### 2.7.5. Relații între structura monomerului și gradul de ciclizare

G. E. Ham [153], arată că pentru a explica cu claritate influența structurii monomerului asupra tendinței de a forma unități structurale ciclice este utilă analiza rezultatelor obținute în domeniul condensării și policondensării.

Studiile clasice, efectuate de către W. H. Carothers și colab. [885, 886] prevăd randamentele reacțiilor de transformare în mono- sau

dimeri ciclici de tip esteric, rezultați prin încălzirea polimerilor pe bază de glicoli alchenici și acizi alifatici. Rezultatele înregistrate (Fig. 136) indică formarea ciclurilor de diferite mărimi în aceste serii. Se observă, că ușurința de a forma esteri monomeri ciclici este riguros dependentă de numărul atomilor constituenți ai ciclului, realizându-se următoarea serie:

$$5,6 \geq 7,8 < 10 > 13 < 15$$

Modificarea mărimii ciclului de la 5,6 termeni la 7,8 determină scăderea randamentului în compus ciclic de la 100% la zero, iar constanta vitezei de reacție se schimbă desigur cu câteva ordine de mărime. Rezultatele experimentale arată un maxim în randamentele dimerilor ciclici atunci când cele în monomeri sînt minime. Astfel, produsul de reacție reprezintă un dimer ciclic începînd

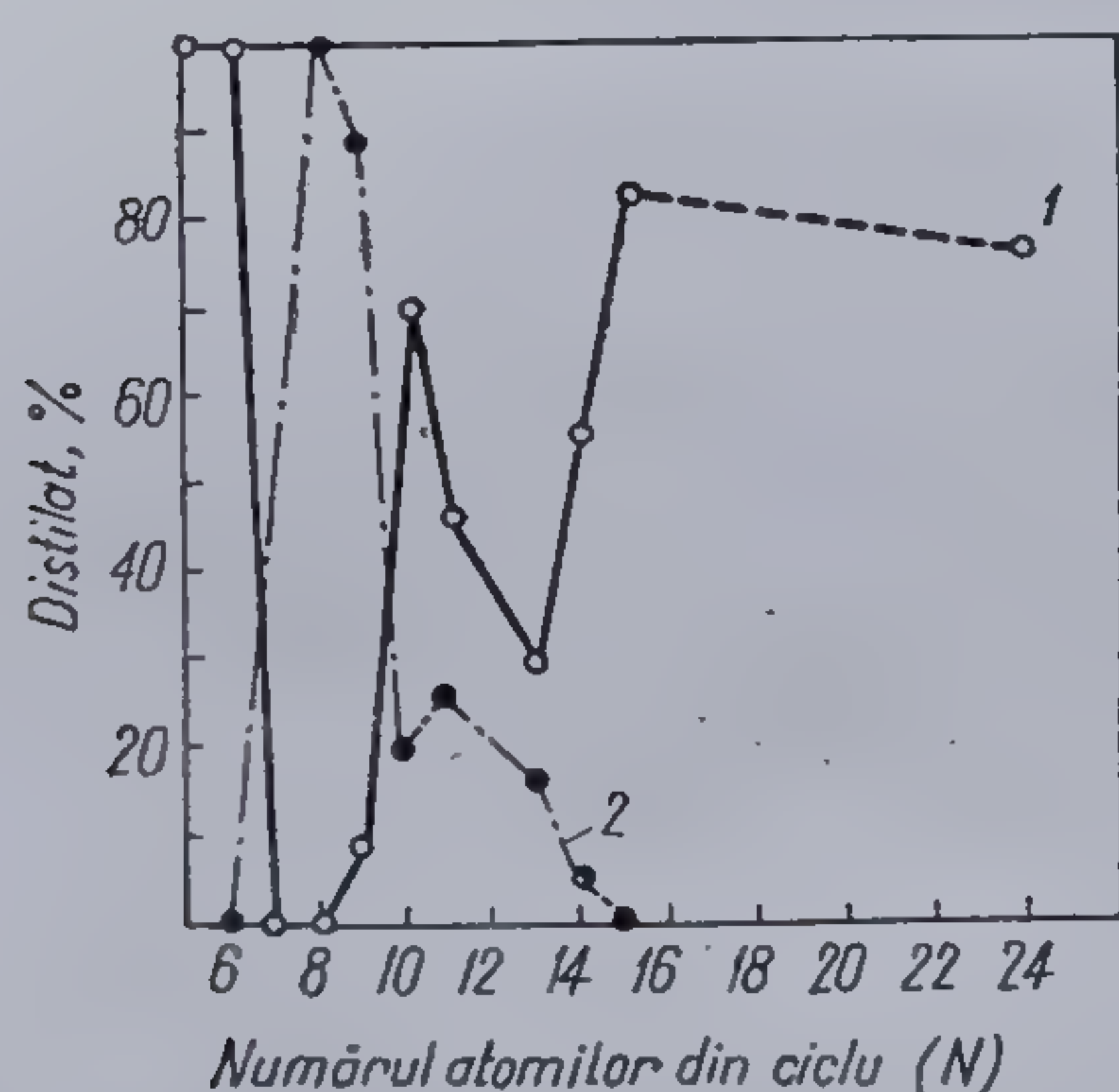
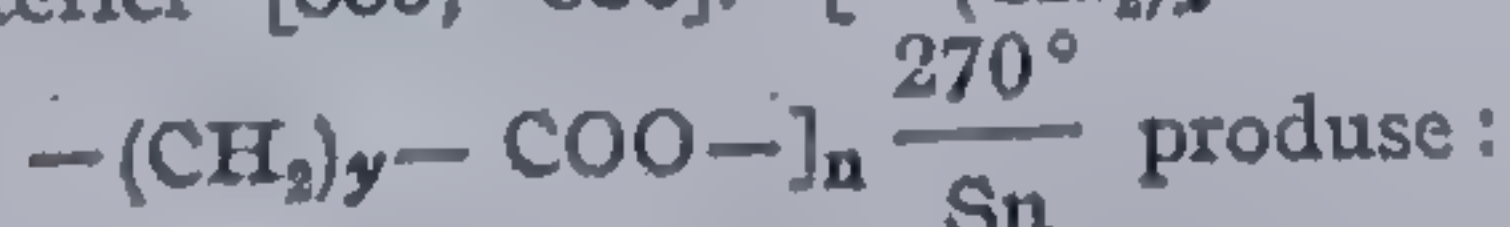


Fig. 136 Efectul mărimii ciclului asupra randamentului în mono- și dimeri ciclici esterici [885, 886].  $[-(\text{CH}_2)_x-\text{OOC}-$



1 — esteri monomeri; 2 — esteri dimeri [153]



de la 7,8 termeni și predominant la 9. Randamente mai mici în dimer ciclic apar când numărul de termeni ( $N$ ) depășește această limită (9). Studiul competiției monomer-dimer ciclic în serie, arată că se formează preferențial cicluri mari de 14, 16, 18 termeni față de cele cu 7,8 sau 9.

Rezultate asemănătoare s-au observat și la condensarea acizilor  $\omega$ -hidroxialifatici conducând la lactone monomere, dimere și poliesteri (Fig. 137) [887, 888].

Dependența sensibilă a tendinței de ciclizare de mărimea ciclului, atunci când acesta este constituit din atomi de carbon, se explică prin împiedicări sterice posibile la închiderea ciclului și eventualitatea deformării unghiurilor de valență [886]. Astfel, ciclurile de 5,6 termeni rezultă dintr-un aranjament planar, nu implică modificări ale unghiurilor de valență și din aceste motive nu sînt tensionate. Începînd de la 7,8–12 termeni pentru a putea aduce grupele funcționale în situația de a închide cicluri este necesară rotirea hidrogenilor substituenți către interiorul ciclului, condiție ce îngustează câmpul reacției de ciclizare. Cu ajutorul modelelor moleculare moderne s-a putut demonstra că numărul de aranjamente spațiale ale atomilor din ciclani, favorabile închiderii ciclurilor este foarte mic.

Ciclurile mai mari decît 12 termeni nu implică aglomerarea hidrogenilor în interior, permițînd un număr mai mare de aranjamente spațiale favorabile ciclizării mai ales când ciclul nu depășește 18 termeni. Peste această limită, ciclizarea intramoleculară este concurată de cea intermoleculară. În baza datelor statistice s-a trăs concluzia că probabilitatea reacției intramoleculară între două extremități îndepărtate ale catenei variază invers proporțional cu numărul atomilor de carbon substituenți la puterea  $3/2$ , iar cea a reacției intermoleculară depinde de concentrația funcțiunilor finale care este direct proporțională cu numărul atomilor de carbon din lanț la puterea întâia. Rezultă că pe măsură ce grupele finale se distanțează, reacția intermoleculară este favorizată [889].

Substituția grupelor metilenice cu oxigen carbonilic sau eteric limitează aglomerarea hidrogenilor în interiorul ciclului, crescînd tendința formării ciclurilor cu 8–12 termeni [890].

K. Ziegler și M. Lutringhaus [891], determinînd vitezele relative de închidere a ciclurilor în seria eterilor bromcateholului:

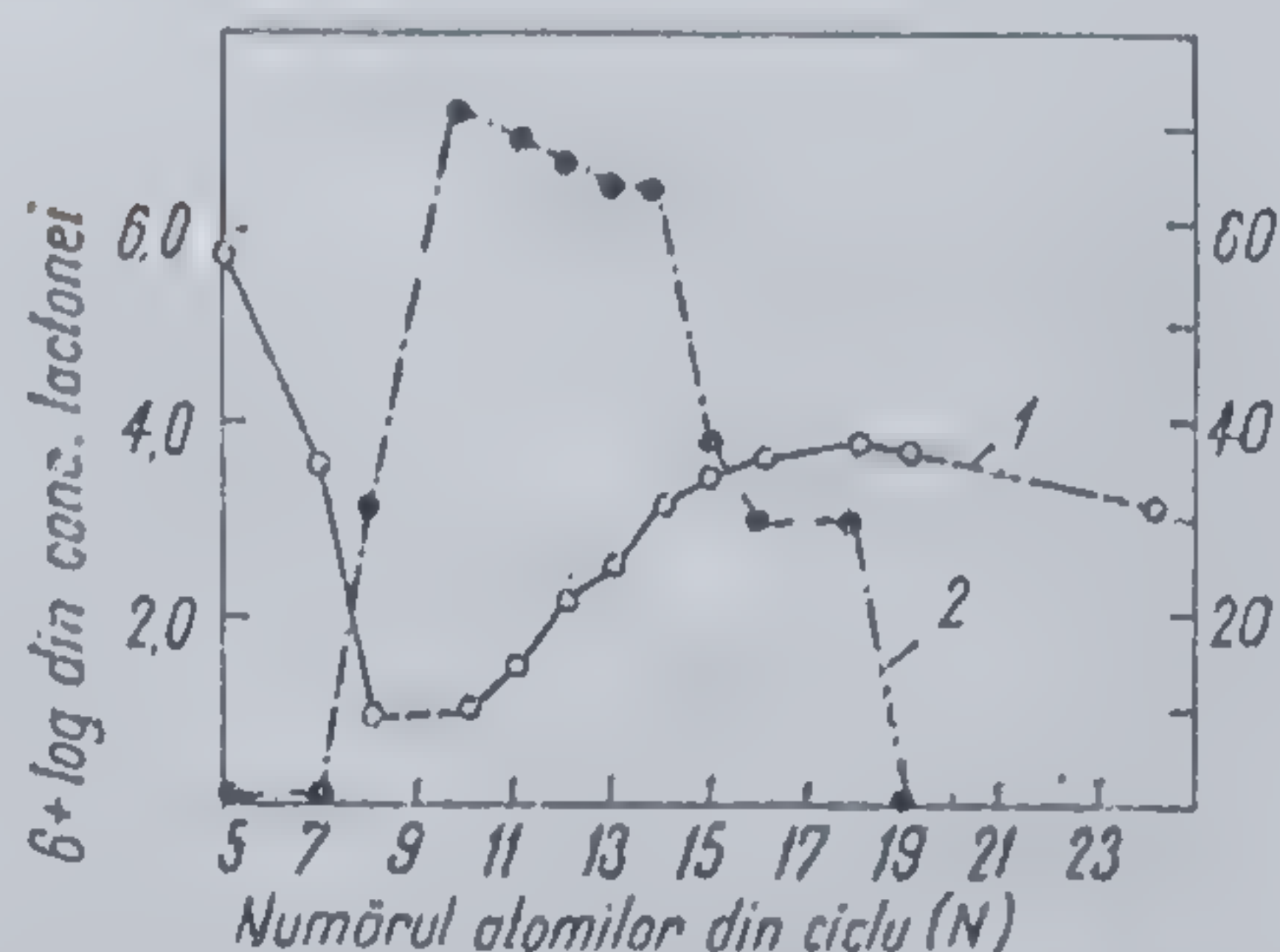
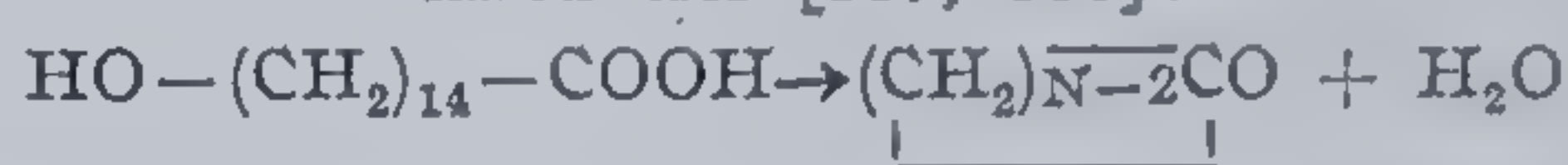


Fig. 137 Efectul mărimii ciclului asupra vitezei de ciclizare a acizilor  $\omega$ -hidroxialifatici [887, 888]:



Rezultă: 1—lactone monomere; 2—lactone dimere



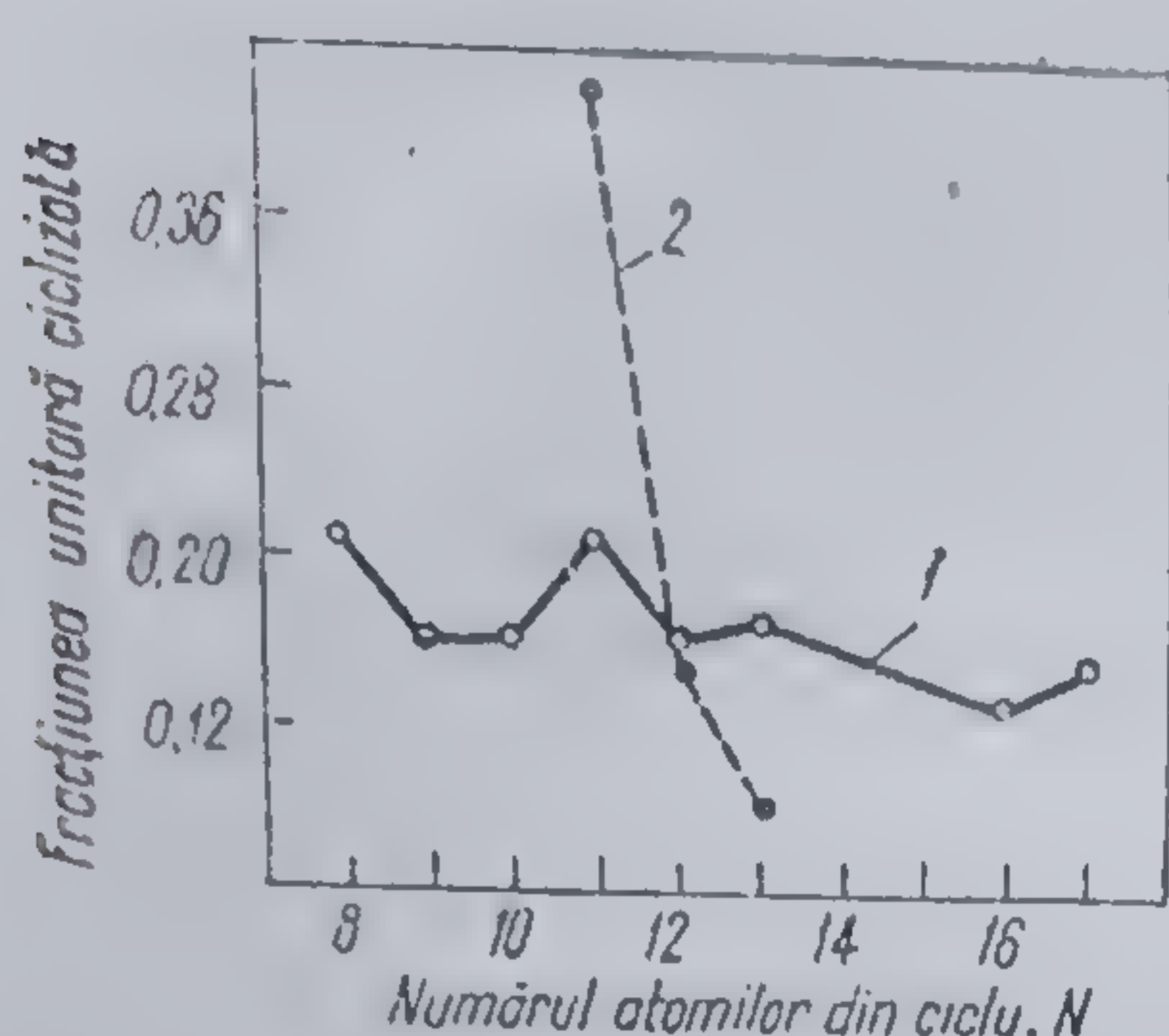


Fig. 138 Ciclizarea prin polimerizarea radicalică a esterilor dialilici [781]: 1—seria alifatică; 2—seria aromatică

în care  $N = 6$  și  $14$ , au găsit că ciclurile din șase termeni se formează de două ori mai repede decât cele din  $7$ . Ulterior, vitezele relative scad atunci când  $N$  crește de la  $8$  la  $14$ .

Datele experimentale privind influența structurii monomerului asupra gradului de ciclizare în ciclopolimerizarea vinilică încep cu lucrarea lui T. Holt și W. Simpson [781], referitoare la polimerizarea radicalică a esterilor dialilici ai acizilor dicarboxilici. Ei au demonstrat (Fig. 138) că proporția de unități ciclizate din polymer e dependentă de numărul atomilor constituenți ai ciclului.

În seriile alifatice o modificare a numărului de atomi din ciclu de la  $8$  la  $17$ , determină o scădere a raportului dintre vitezele de ciclizare și creștere liniară, notat cu  $k$  de la aproximativ patru unități la  $1,3$ . La  $N = 11$ ,  $k$  este mai mare decât pentru  $N = 10$  sau  $12$ .

În seria aromatică, compusul o-fenilen, manifestă o viteză mai mare de ciclizare decât diesterul alifatic cu aceeași mărime a ciclului. Comparând valorile  $k$  pentru diesterii  $1,2$ ,  $1,3$ ,  $1,4$ , — fenilenici se constată raportul  $5,5 : 1,5 : 0,7$  urmare a creșterii împiedecărilor sterice.

Asemenea rezultate sînt comparabile cu cele înregistrate în domeniul policondensării de către W. H. Charothers și colab. Datele lui T. Holt și W. Simpson [781] nu corespund strict unui model din domeniul condensării dar cele ale lui K. Ziegler și M. Luttringshaus asupra formării esterilor ciclici o-fenilenici ( $N = 6-14$ ) reprezintă cel mai apropiat model. Ambele sisteme arată o scădere a vitezei relative de ciclizare pentru cicluri de la  $11$  la  $13$  termeni, vitezele maxime și minime fiind de același ordin de mărime. Totuși în esterii dialilici orientarea în ciclu variază de la *orto* la *meta* și *para* pe cînd toți esterii ciclici condensează în *orto*.

Dependența gradului de ciclizare de mărimea ciclului format a fost de asemenea evidențiată în cazul  $\alpha\omega$ -dienelor capabile să formeze cicluri carbonilice în lanț [805, 863]. Ordinea monomerilor privind dependența tendinței de ciclizare de mărimea ciclului constatată de autori a fost:  $5,6 > 7 > 8,9 < 10 < 11-15 < 17, 21$ . Gradul de ciclizare scade puternic pentru ciclurile mai mari de  $6$  atomi, iar pentru cele formate din  $8-21$  atomi variația gradului de ciclizare este relativ mică. Se constată însă cîte un minim la  $N = 9$  și  $N = 14,15$ .

Polimerizarea  $\alpha, \omega$  dienelor, nu dispune de un model corespondent strict în domeniul condensării, cel mai apropiat fiind cel prezentat de către M. Stoll și colab. [887-888], referitor la lactonele ciclice. Tendințele observate în variația gradului de ciclizare cu mărimea ciclului sînt foarte



asemănătoare pentru cele două sisteme, cu deosebirea că la ciclopolimerizarea dienică această dependență este mult mai redusă.

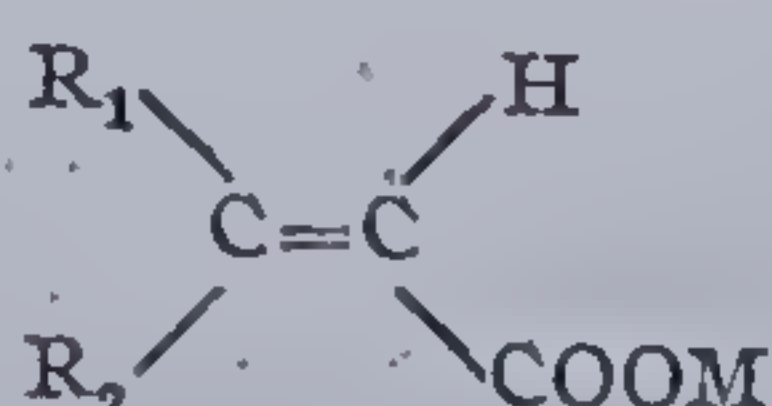
C. S. Marvel și colab. [799, 800, 806, 863] studiind ciclopolimerizarea Ziegler-Natta pentru diferite diene găsește de asemenea corelații evidente între tendința de ciclizare și mărimea ciclului.

Totuși, deși ciclopolimerizarea monomerilor dialilici de forma  $(CH_2=CH-CH_2)_2X$  este cunoscută, nu sînt puse la punct cercetări cantitative care să dovedească efectul grupei X asupra tendinței de ciclizare.

Cercetări cu același scop s-au făcut și asupra dienelor conținînd două duble legături, caracterizate prin reactivități diferite [892]. Studiind ciclopolimerizarea radicalică a esterilor nesaturați de acid maleic și fumaric sub aspectul dependenței gradului de ciclizare de mărimea ciclului, se constată unele particularități ce rezultă din tabela 149 și anume:

Tabela 149

Polimerizarea esterilor nesaturați ai acidului maleic și fumaric [892]



| Monomerul | $R_1$  | $R_2$   | Tipul structural         | Gradul de ciclizare exprimat în % fracțiune solubilă |
|-----------|--|---|--------------------------|--|
| Ia        | —H   | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                 | Maleat ( <i>cis</i> )    | 49   |
| Ib        | —H   | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH—CH <sub>3</sub>              | Maleat ( <i>cis</i> )    | 60   |
| Ic        | —H   | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | Maleat ( <i>cis</i> )    | 38   |
| IIa       | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>                 | —H  | Fumarat ( <i>trans</i> ) | 63   |
| IIb       | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>3</sub>              | —H  | Fumarat ( <i>trans</i> ) | 23   |
| IIc       | —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>3</sub> | —H  | Fumarat ( <i>trans</i> ) | 43   |

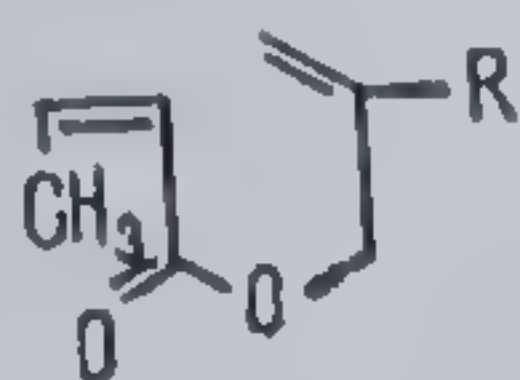
1) Gradul de ciclizare aparținînd monomerilor din sistem II  $a > Ia$  și  $IIc > Ic$ , reflectă reactivitatea crescută a fumaratului comparativ cu cea caracteristică dublelor legături ale maleatului în raport cu radicalul  $-\dot{C}H-CH_2-$  provenind din grupa vinilică terminală.

2) Gradul maxim de ciclizare privește monomerul Ib. Ambele duble legături ale acestui monomer sînt practic nereactive în procesul de homopolimerizare, dar participă activ la reacții inter- intramoleculare. Ciclopolimerizarea în acest caz este foarte apropiată de copolimerizarea alternată decurgînd pe seama celor două duble legături.



3) Gradul minim de ciclizare s-a înregistrat în cazul monomerului IIb, concordant cu faptul că legăturile duble ale fumaratului arată o mai mare tendință de homopolimerizare decât ale maleatului.

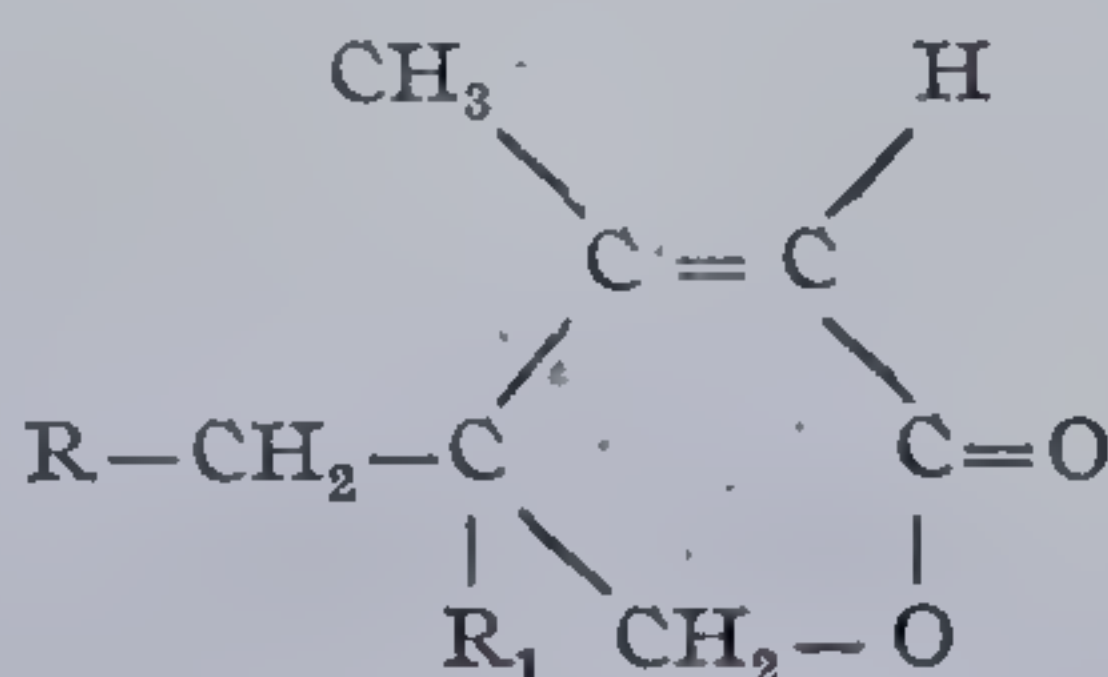
Un studiu similar a fost efectuat de către M. D. B a r n e t t și G. B. B u t l e r [893] asupra polimerizării alil și  $\beta$ -metalil crotonaților:



Alil crotonat  $R = H$

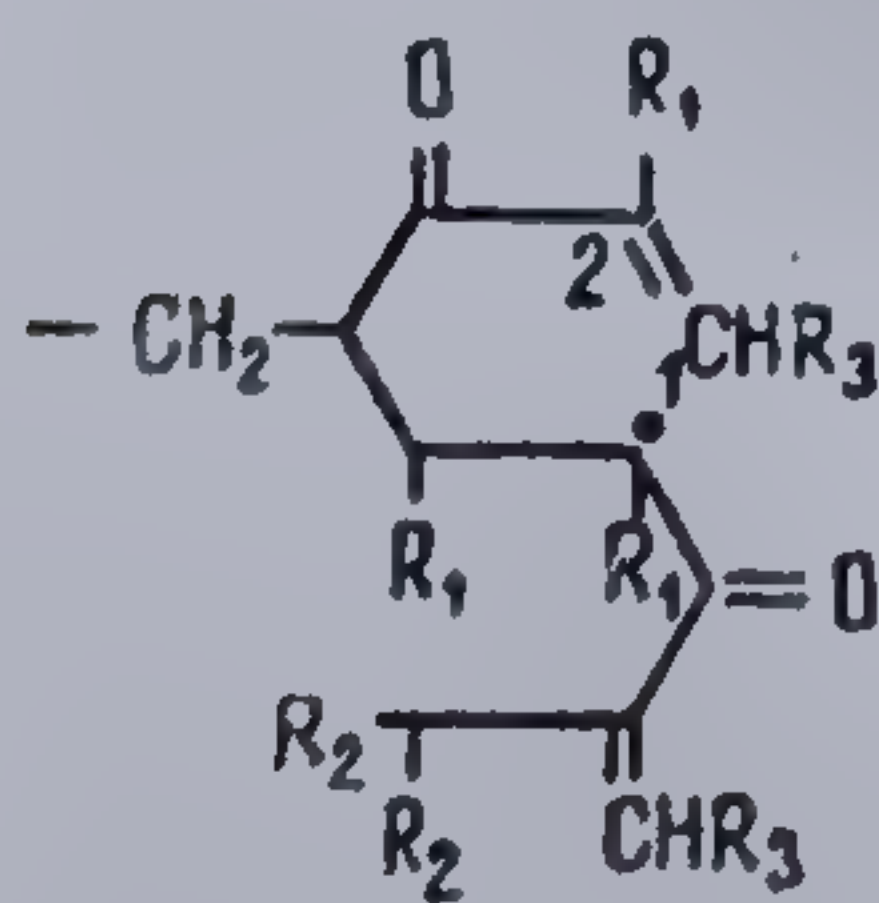
$\beta$ -metalil crotonat  $R = -CH_3$

când se înregistrează grade mici de ciclizare (31% la 10% conversie) explicate prin diferențe mari de reactivitate ale dublelor legături care favorizează cu precădere creșterea neciclică. Prin spectroscopie IR, se evidențiază unități structurale ciclice, din cinci termeni, reprezentând lactone:



Acest tip neașteptat de ciclizare, conducând la nuclee din cinci termeni, s-a atribuit împiedecărilor sterice pe care le implică închiderea ciclului la  $C_3$ . Acest inconvenient, trebuie depășit de efectul de stabilizare prin rezonanță a grupei  $CH_3$  în cazul formării unui radical la  $C_2$ .

S. G. M a t s o i a n și c o l a b. [810] constată de asemenea, la polimerizarea radicalică în soluție, a câtorva monomeri 1,4 dienici un tip similar de control steric. Vinilpropenilcetona favorizează obținerea unui produs solubil, constând din cicluri ciclopentanice în timp ce 2-etil-4 metil-divinilcetona conduce la un polimer constând din unități ciclohexanonice:



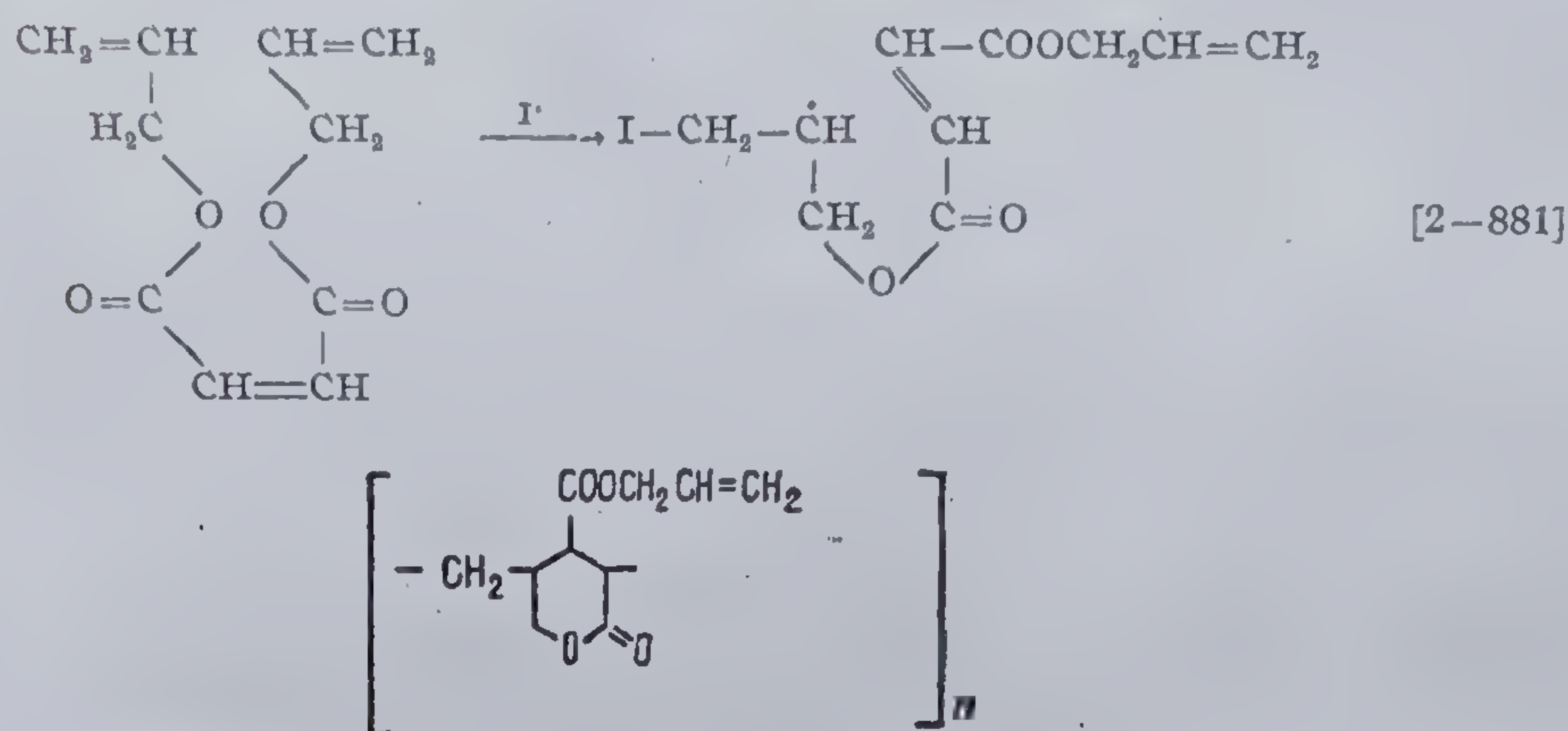
Când  $R_1 = R_2 = H$  și  $R_3 = CH_3$ , ciclul se închide la carbonul 2;

Dacă  $R_1 = CH_3$ ;  $R_2 = C_2H_5$  și  $R_3 = H$ , ciclizarea are loc în poziția 1.

Alte cercetări [894] arată că prin polimerizarea radicalică a dialilmaleatului rezultă un polimer solubil, prezentând caracteristicile unei lactone, cons-



stituite din 6 termeni și o nesaturare reziduală, corespunzătoare unei legături duble revenind unității de monomer. Mecanismul propus este:



El are la bază două efecte: primul — închiderea ciclului la dubla legătură terminală alilică conduce la un ciclu din 11 atomi favorizat comparativ cu cel conținând șase atomi, iar al doilea este efectul de „copolimerizare alternată” radicalul alil fiind mai reactiv în raport cu dubla legătură maleică decât cea alilică.

Din toate datele acumulate în domeniul ciclopolimerizării, rezultă cu claritate că dependența gradului de ciclizare, de mărimea ciclului constituind unitatea structurală a polimerului cercetat, are la bază importante efecte sterice și deformarea unghiurilor de valență.

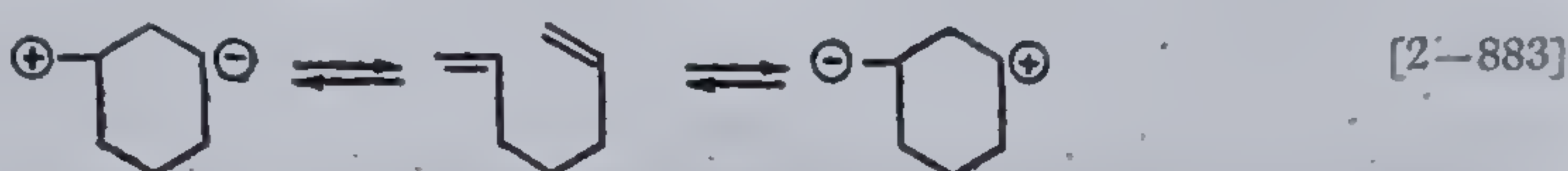
Se mai cere subliniată comportarea în procesul de ciclopolimerizare a monomerilor nesimetrice, caracterizați prin legături duble neechivalente. Acest caz este de multe ori similar cu copolimerizarea monomerilor vinilici de reactivități diferite. Situația optimă pentru realizarea unei ciclizări complete este aceea în care dublele legături prezente în același monomer au o pronunțată tendință de alternare. Dacă radicalul provenind din una din legăturile duble manifestă o puternică preferință pentru cea de a doua, va predomina ciclizarea, ca în cazul metilmetalilmaleatului sau dialilmaleatului. Dacă dimpotrivă reactivitatea radicalului format prin desfacerea primei duble legături este redusă față de cea de a doua legătură dublă predomină reacția intermoleculară, cum se întâmplă în cazul metilmetalilfumaratului.

#### 2.7.6. Bazele teoretice ale procesului de ciclopolimerizare

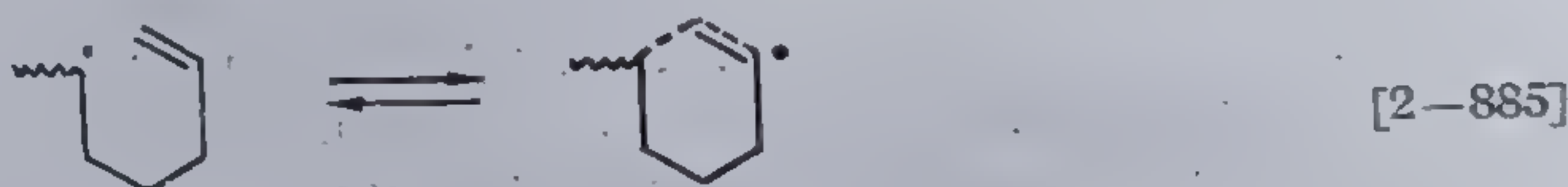
În timpul polimerizării dienele neconjugate, prin mecanisme radicalice, radicalul liber format, prin atacul restului inițiator  $[\text{I}^\cdot]$  asupra uneia dintre dublele legături, are de ales două posibilități: fie reacția internă



cu cea de a doua dublă legătură, în sensul închiderii unui ciclu, fie cu o moleculă vecină, conducând la un compus ce va conține o grupă nesaturată laterală, implicând și reacția ulterioară de reticulare. Apare deci o concurență între interacțiunile inter- și intramoleculară; cauzele care favorizează ciclizarea au fost deja prezentate. Întrucât cele mai multe dintre reacțiile de ciclopolimerizare amintite, decurg fără efecte importante de reticulare, iar produsele finale se caracterizează numai prin slabe nesaturări reziduale G. B. Butler [895] a formulat schematic o interacțiune electronică între legăturile duble ale dienelor 1,6 sau între speciile reactive ce provin din atacul inițiatorului explicând final ciclizarea. Apare intermediar o structură pseudociclică:



Prin interacțiunea unei legături duble laterale cu ionul sau radicalul format intermediar, neciclizat, au loc reacțiile:



Asemenea interacțiuni scad energia de activare a ciclizării în raport cu cea a interacțiunii intermoleculare favorizând-o, comparativ cu ultima.

Analizând această schemă în lumina datelor cinetice și ale spectroscopiei electronice prima reacție a interacțiunii dublelor legături ale monomerului este incertă. Astfel cinetica ciclopolimerizării simple nu descrie corespunzător dependența vitezei de polimerizare de concentrația monomerului, atunci când cele două duble legături ar interacționa reciproc, în schimb cea dedusă — pornind de la presupunerea că fiecare dublă legătură acționează independent — descrie corect această corelație conducând la valori ale raportului  $k_c/k_{11}$  bine acordate cu cele furnizate prin alte metode [153].

Pe de altă parte, C. F. Wilcox și colab. [896], au arătat că spectrele electronice ale biciclopentadienei (norbornadienei), biciclo (2, 2, 1) hepta-2,5 dienei) evidențiază că energia de rezonanță a acestui compus, în starea de bază, este nulă. Deci nu se produc interacțiuni între dublele legături. Bicicloheptadiena este un monomer ce conduce la randamente foarte mari în unități ciclizate, atât în procesele de homo- cât și în cele de copolimerizare, mai ales în cazul mecanismului cationic [897]. Mai mult, chiar ea suferă, reacții similare și în condiții radicalice [898-901]. Faptul



că un asemenea monomer, dotat cu structură cu totul favorabilă interacțiunii dublelor legături, nu manifestă în starea de bază o asemenea tendință, arată că este puțin probabil ca în condițiile ciclizării ea să se producă totuși.

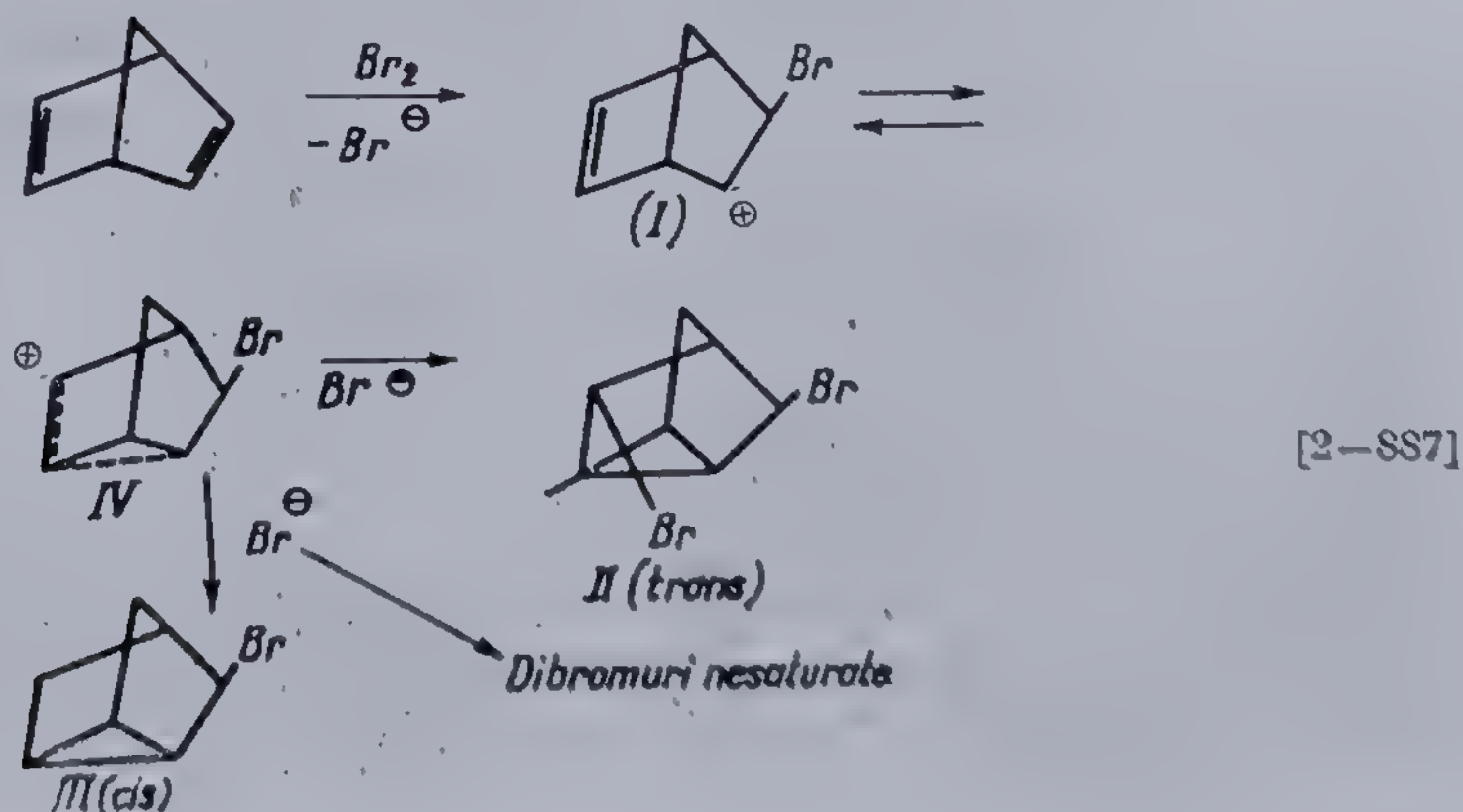
O interacțiune de rezonanță este posibilă între radicalul intermediar, neciclizat  $[M_1]$  și dubla legătură a monomerului. Bicicloheptadiena, care conform celor menționate nu prezintă interacțiuni în starea de bază, în stare excitată apare ca [897]:



O serie de lucrări descriu produse de adiție obținute prin mecanisme cationice ale bicicloheptadienei cu totul similare mecanismului de ciclopolimerizare ionică, propus de C. S. Marvel și J. K. Stille [863] pentru 1,6 heptadienă.

Produsele de tip (I) din schema [2-887] ar trebui să fie analoge cu unitățile neciclice ce rezultă din creșterea intermoleculară proprie sistemelor de polimerizare.

Atât dovezile spectrale, cât și chimice fundamentează acceptarea interacțiunilor între legăturile duble ale monomerului în stare excitată, sau cele între un ion sau radical și legăturile duble laterale din intermediarul similar lui  $M^*$ . Trebuie subliniat, că acest ultim tip de interacțiune deși reprezintă o delocalizare și o stabilizare a radicalului sau ionului intermediar, nu trebuie să fie strict identificată cu efectele de rezonanță ce apar în sistemele conjugate obișnuite. În cazul ciclopolimerizării, evoluția ulterioară a lui  $M_1$  este puternic dependentă de concentrația monomerului, în timp ce la sistemele clasice, de natura 1,3 butadienei polimerizarea radicalică este guvernată în principal de temperatură. Polimerizarea radicalică clasică a dienelor este dirijată în principal de efectele polare ale monomerului, pe când ciclopolimerizarea este riguros controlată de efectele sterice.





Pînă în prezent nici o explicație teoretică nu concentrează mulțumitor toate caracteristicile ciclopolimerizării. În esență s-au formulat două mecanisme extreme: unul bazat pe reducerea interacțiunilor electronice puternice în radicalul neciclizat (sau monomer), iar cel de al doilea care admite exclusiv controlul steric. Fiecare dintre cele două mecanisme lămuresc satisfăcător unele aspecte ale ciclopolimerizării, dar chiar unificate nu reușesc să clarifice acceptabil toate caracteristicile acestui proces.

Primul mecanism, are ca principal neajuns faptul că energia de activare a ciclizării, determinată experimental este egală, sau chiar mai mare, decît cea pe care o implică creșterea liniară, iar valorile  $k_c/k_{11}$  sînt moderate și nu variază mult în cadrul unei serii omoloage.

Mecanismul ce admite în exclusivitate controlul steric, este de asemenea discutabil, căci diferența energiilor de activare ale ciclizării și creșterii liniare ( $E_c - E_{11}$ ) determinată experimental, este de cele mai multe ori mai mare ca zero, iar reactivitatea monomerului diolefinic este întotdeauna mai mare ca reactivitatea celor mai înrudite monoolefine.

Mecanismul cel mai apropiat de realitate, concordant cu toate rezultatele experimentale existente trebuie să fie cel ce implică o contribuție majoră a efectului steric.

## 2.8 POLIMERIZAREA ÎN FAZĂ SOLIDĂ [902]

*Polimerizarea în stare solidă* este atît din punct de vedere teoretic cît și practic deosebit de promițătoare. Caracterul reacțiilor ce se desfășoară în corpurile solide cît și legile ce le dirijează sînt pînă în prezent încă foarte puțin cunoscute.

Procesele de polimerizare în fază solidă, sînt importante pentru obținerea polimerilor regulați structural, eventual stereospecifici, în măsura în care moleculele de monomer sînt astfel ordonate în rețeaua cristalină, încît să poată genera un polimer fără a suferi importante deformări. O problemă de seamă privește direcția în care capacitatea de reacție a monomerilor este influențată de structura fizică; mai exact în ce măsură obținerea unor asemenea polimeri, este posibilă pe această cale, atunci cînd monomerii corespunzători polimerizează puțin sau deloc în fază gazoasă sau lichidă.

Se știe că determinarea structurii cristaline a unei substanțe organice solide este legată de dificultăți. În baza unui număr relativ mare de date experimentale, se pot trage totuși o serie de concluzii cinetice, caracteristice polimerizării în fază solidă cît și asupra influenței structurii cristaline a monomerilor asupra acesteia.

Cercetările efectuate în ultimii 10 ani asupra acestui tip de polimerizare omogenă au arătat că majoritatea monomerilor ce conțin legături duble sau cicluri tensionate, pot fi polimerizați în stare cristalină. Acest procedeu deschide noi perspective sintezei compușilor macromoleculari, căci permite 1) polimerizarea unor monomeri nepolimerizabili în alte condiții, 2) efec-



tuarea reacției cu viteză mare, 3) obținerea polimerilor stereoregulați, fără sisteme catalitice speciale.

Pentru inițierea reacției se folosesc mai ales radiații bogate în energie, datorită penetrabilității lor avansate și posibilității unei inițieri uniforme în toată masa cristalului. Procedul a fost însă aplicat și la reacții inițiate pe cale fotochimică, prin descărcări de înaltă frecvență, prin inițiatori radicalici sau ionici (dispersați în monomerul cristalin) și chiar termic (*p*-acetoamido-stirenul și *p*-benzamidostirenul polimerizează rapid, prin încălzire, până în apropierea temperaturii de topire, în lipsa oricărui alt agent de inițiere).

Compararea vitezelor de polimerizare sub influența radiațiilor la temperaturi sub cea de topire a monomerilor ( $v_{cr}$ ) și deasupra lor ( $v_1$ ) a dat posibilitatea împărțirii monomerilor în patru clase: 1) monomeri, care în stare solidă polimerizează mai repede decât în stare lichidă, în apropierea temperaturii de topire ( $v_{cr} \gg v_1$ —stirenul, nitrilul acrilic, aldehida formică, tetrafluoretena, etc); 2) monomeri care polimerizează exclusiv în fază solidă ( $v_1 = 0$ ; ex.  $\beta$ -propiolactonă, trioxan, etc.); 3) monomeri care în fază cristalină, polimerizează mai încet decât în cea lichidă ( $v_{cr} < v_1$ ; ex. metacrilatul de metil, acrilatul de metil, acetatul de vinil, etc.); 4) monomeri la care tranziția de la faza solidă la cea lichidă nu este însoțită de o variație prin salt a vitezei de polimerizare ( $v_{cr} \simeq v_1$ ; ex. — fenilacetilena, stearatul de vinil, vinilcarbazonul, vinilpirolidona, etc) [903].

### 2.8.1. Inițierea polimerizării în fază solidă

Cele mai numeroase lucrări, realizează polimerizarea în stare solidă sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie ( $\gamma$ , electroni rapizi și uneori fotoni). Un număr mai mic de date privește folosirea inițiatorilor specifici polimerizării ionice ca  $\text{BF}_3$  în cazul  $\alpha$ -metilstirenului [904] sau  $\text{SnCl}_4$ , respectiv  $\text{TiCl}_4$  pentru polimerizarea trioxanului [905, 906]. V. A. K a r g h i n și c o l a b . au efectuat polimerizarea nitrilului acrilic și metacrilatului de metil, în fază solidă, în prezența magneziului metalic [907—909], a acrilamidei, metacrilamidei și metacrilatului de metil pe cale mecanochimică, realizând frecarea cristalelor monomere cu săruri anorganice solide, de natura sulfatului de bariu, clorurii de sodiu, sau a bioxidului de sulf [910]. C. H. B a m f o r d folosește, pentru inițierea polimerizării acidului metacrilic, drept fotoinițiator AIBN [911], iar C. S. H. C h e n albastru de metilen, în cazul acrilamidei [912].

Inițiatorii radicalici, activați termic, au fost puțin utilizați la realizarea polimerizărilor în fază solidă a monomerilor. Se cunosc totuși câteva lucrări, realizate și pe această bază. Primii care folosesc descompunerea termică a azoizobutironitrilului la polimerizarea în fază solidă a acrilamidei sînt R. S c h u l z, G. R e n n e r, A. H e n g l e i n, W. K e r n [913], iar mai recent B. G y e v i și F. T ü d ö s [914].

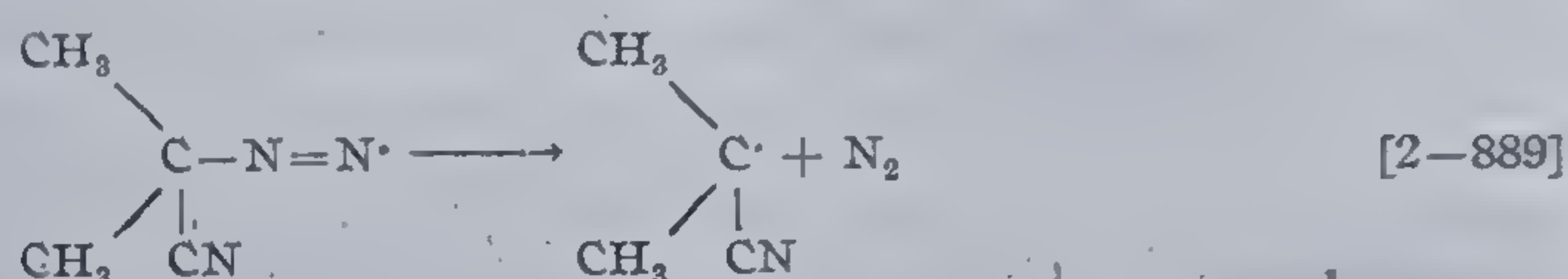
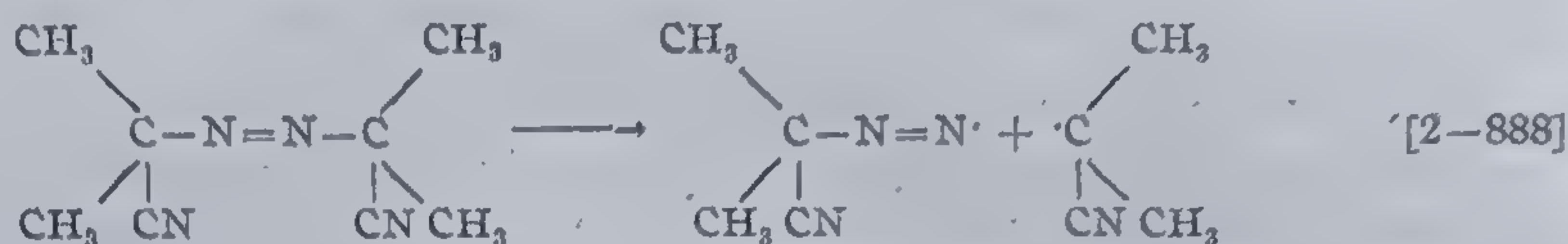
În primul caz [913], autorii au realizat un amestec al pulberilor de monomer și inițiator, prin încălzire în vacuum, la temperatura de 90°C



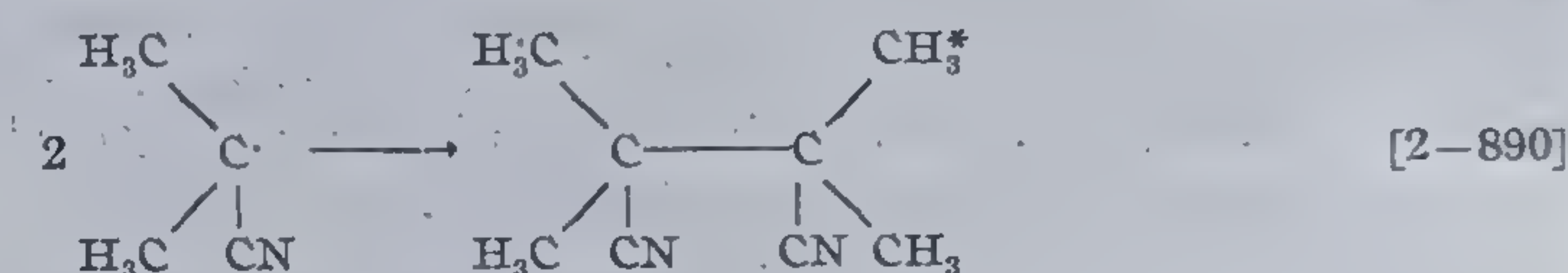
(sub punctul de topire al acrilamidei), când s-a constatat polimerizarea bruscă a acrilamidei, chiar în amestecul solid.

B. Gyevî și F. Tüdös [914, 915] au cercetat cinetica descompunerii AIBN în fază solidă, prin metoda difractometrică cu raze X. Ei au arătat că în primele momente ale încălzirii cristalelor de inițiator se produce modificarea acestora și nu toate modificările obținute sînt la fel de reactive în procesul de polimerizare în fază solidă.

După cum se știe, descompunerea acestui inițiator, parcurge următoarele faze:

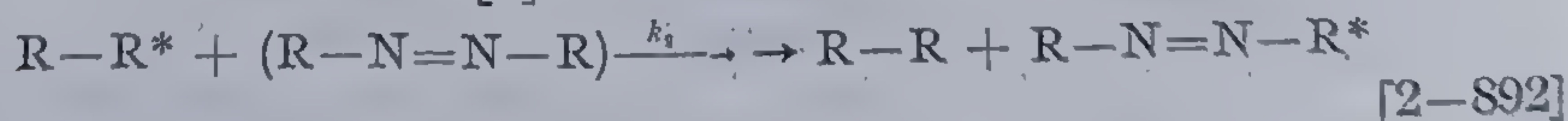
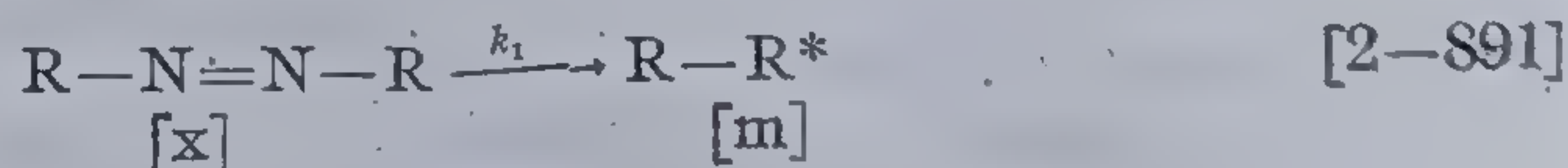


Radicalii cianpropil formați, se recombina formînd tetrametil succinodinitril:



printr-o reacție puternic exotermă. Energia degajată este absorbită de noul produs al reacției, fiind echivalentă cu energia de discociere a unei legături C—C (85 Kcal/mol), motiv pentru care o asemenea moleculă a fost denumită „fierbinte” [915]. Atunci cînd reacția se produce în mediu lichid, excesul caloric este preluat de moleculele vecine de solvenți sau inițiatori; în fază solidă din cauza mobilității reduse, moleculele fierbinți exercită efecte locale, excesul lor energetic fiind folosit exclusiv pentru excitarea moleculelor vecine. Întrucît moleculele fierbinți, în fază solidă se află în interacțiune cu altele de același fel, alcătuiesc „colivii fierbinți”, ce emană suficientă energie pentru realizarea procesului de descompunere.

În conformitate cu reprezentările menționate, descompunerea în fază solidă a inițiatorului constă în:





În baza considerațiilor topochimice, procesul de descompunere, în fază solidă poate fi descris prin ecuațiile:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x + k_2m^* - k_4x^* \quad [2-895]$$

$$-\frac{dm^*}{dt} = k_1x + k_3x^* - k_2m^* \quad [2-896]$$

$$-\frac{dx^*}{dt} = k_2m^* - k_3x^* - k_4x^* \quad [2-897]$$

Aplicînd condiții de regim staționar, pentru moleculele „fierbinți”, se obține:

$$\frac{dm^*}{dt} = 0; \quad \frac{dx^*}{dt} = 0$$

iar ecuația de descompunere va fi:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(1 + k_3/k_4)x \quad [2-889]$$

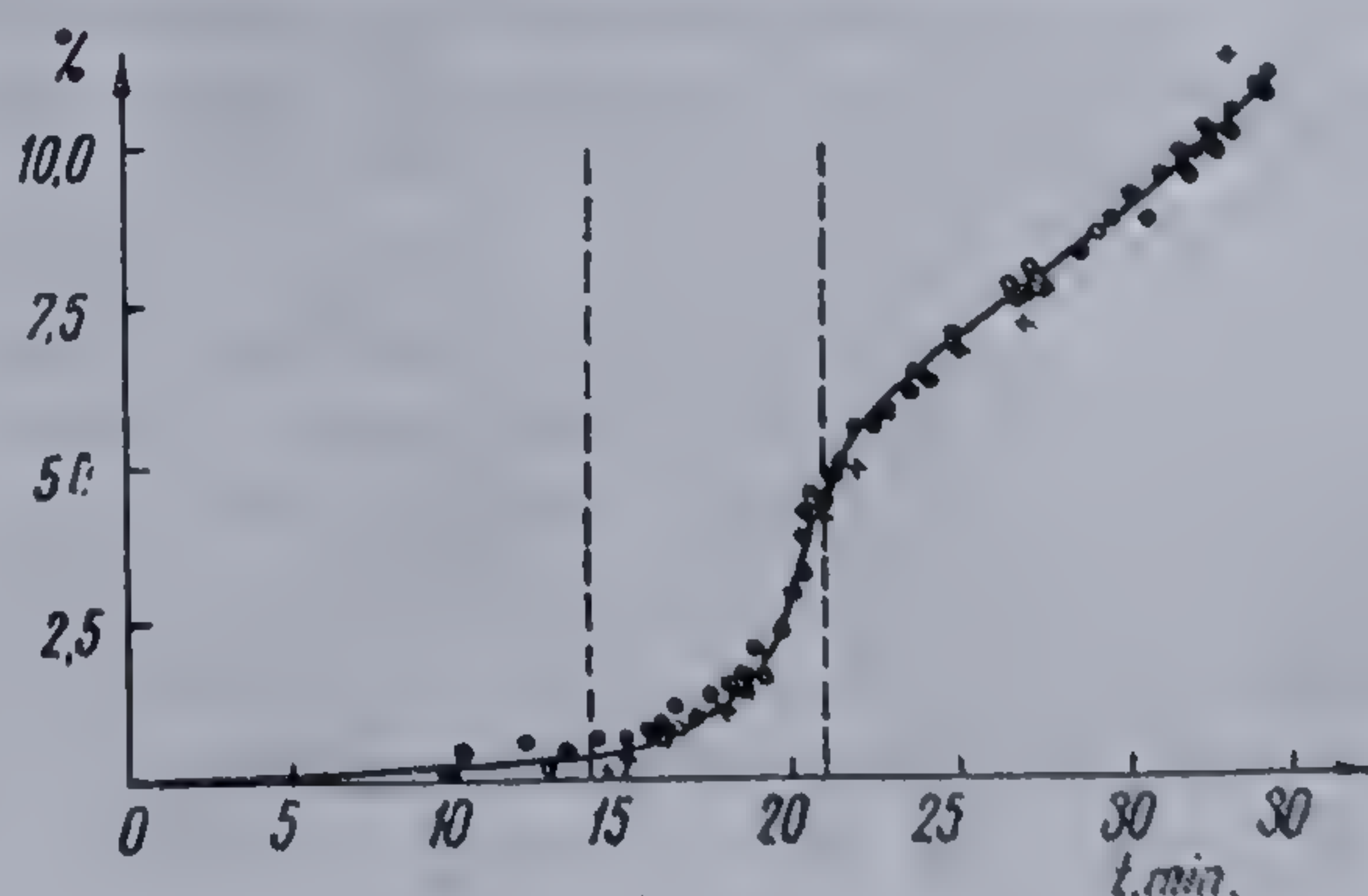
Notînd  $k_3/k_4$  cu  $\theta$  și înlocuind, obținem:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(1 + \theta)x = \frac{dy}{dt} \quad [2-899]$$

unde  $y$ , reprezintă conversia:  $y = 1 - x$ .

Ecuația [2-899], formal este analogă cu cea care dă viteza descompunerii în fază lichidă, cu deosebirea că în acest caz ea nu reprezintă o ecuație monomoleculară, căci  $k_1$  și  $\theta$  depind de conversie.

Fig. 139 Relația timp-conversie la descompunerea AIBN în fază solidă la temperatura de 90°C [915]





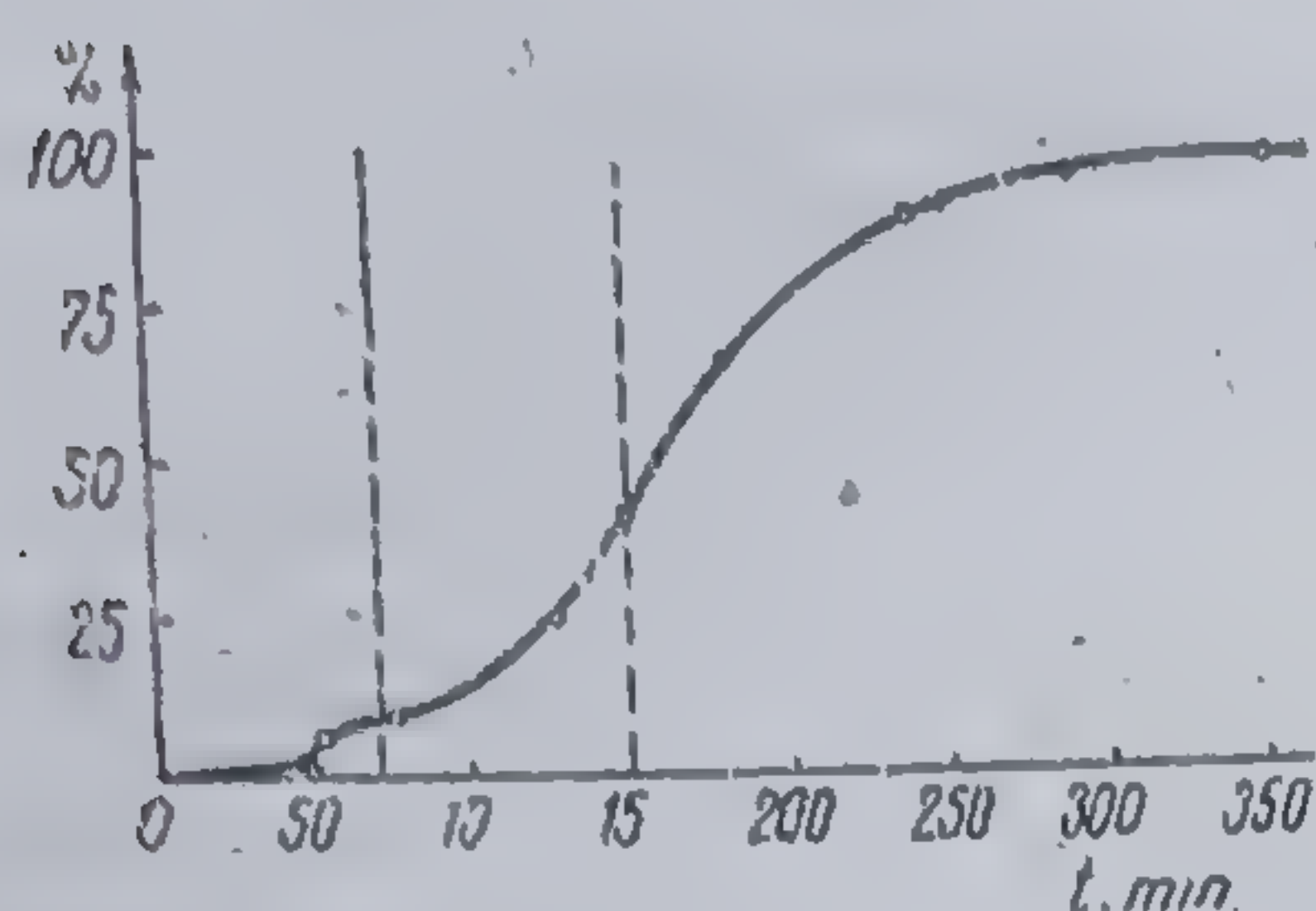


Fig. 140 Relația timp-conversie la descompunerea AIBN la 85°C [915]

Atunci când  $0 \ll 1$  și  $k_1 = \text{const.}$ , ecuația devine:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x \quad [2-900]$$

deci tocmai expresia pentru fază lichidă.

În figura 139 este reprezentată cinetica descompunerii AIBN la temperatura de 85°C, remarcându-se trei etape distincte: prima (0—70 min.) reprezintă descompunerea în fază solidă, a doua (70—150 min.)

— perioada topirii și ultima peste 150 min., descompunerea în fază lichidă (materialul este complet topit).

Figura 140 redă procesul descompunerii în fază solidă, care la rândul său prezintă trei etape: prima în care viteza este foarte mică, a doua — rapidă, decurge autotermic și ultima când viteza se micșorează pînă în momentul topirii cristalelor, după care urmează o nouă creștere.

## 2.8.2. Influența citorva factori asupra capacității de polimerizare a monomerilor în fază solidă

### 2.8.2.1. Influența structurii cristaline a monomerului

Structura cristalină a monomerului joacă un rol important în desfășurarea procesului de polimerizare în fază solidă. Viteza acestui proces, mecanismul său precum și proprietățile polimerului sînt determinate de acest factor.

Cercetînd constantele termodinamice ale unor substanțe, rezultă că polimerizarea lor în fază lichidă omogenă este imposibilă; pentru realizarea unui asemenea proces este necesară micșorarea sensibilă a entropiei inițiale, fenomen ce se produce prin creșterea gradului de ordonare al moleculelor în monomer, deci cu trecerea sa în stare cristalină.

Pentru polimerizarea unui sistem printr-un proces spontan, ireversibil, este necesar ca  $\Delta S < 0$ , cînd  $\Delta G < 0$ ; din relația:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

rezultă condiția ca  $\Delta H < 0$ , sau  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  [916].

S-a constatat de asemenea efectul unor factori mecanici și fizico-chimici (adausuri, polimer format, etc.) asupra calității cristalilor de monomer cît și asupra desfășurării procesului de polimerizare.

Regularitatea rețelelor cristaline ale moleculelor de monomer este de natură să influențeze esențial polimerizarea în fază solidă (viteza de reacție, gradul maxim de conversie, gradul de ordonare al polimerului rezultat).



S-a observat [917] că nitrilul acrilic cristalizează mai rapid, pornind de la cristali cu dimensiuni mari, în timp ce acrilamida — reacționează de două ori mai repede, folosind conglomerate de cristali mici. Masa moleculară a polimerilor obținuți însă, este aceeași, fie că se pleacă de la monomeri cu dimensiuni mari sau mici ale cristalilor, ceea ce dovedește că distrugerea rețelelor este puțin importantă pentru etapa inițierii, dar nu și a propagării. Alte numeroase date din literatură confirmă această influență [917—929].

Întreruperea ordinii stricte în structura rețelei cristaline a monomerului, influențează puternic viteza de propagare. G. Adler și colab. [929], observă la polimerizarea unor monomeri (acrilamidei, NN' metilen bis acrilamidei, N-terțiar butilacrilamidei) la microscopul polarizant, că procesul se produce tocmai la marginile neregularităților cristaline. Fenomenul, se explică prin faptul că pe măsura formării compusului macromolecular, volumul se micșorează, în rețea apar tensiuni și propagarea interioară în masa cristalină se inhibă. În punctele de defect ale rețelei însă, tensiunile formate sînt mici și propagarea posibilă. Ca argument, s-au folosit cristali fin fisurați de acrilamidă, în care viteza de polimerizare a fost maximă tocmai în domeniile afectate mecanic.

C. H. Bamford [930], mărunțește cristali ai acidului acrilic și metacrilic, sub presiuni de 1—5 atm., exercitate perpendicular pe axa rețelei și ulterior îi iradiază cu raze ultraviolete. Constată că polimerizare se produce cu viteză mare tocmai în cristalii mărunțiți. Influența presiunii asupra polimerizării în fază solidă a monomerilor cristalini, mai este subliniată și de alți autori [931, 932].

Gradul de polimerizare al compuşilor macromoleculari nu este însă afectat de valoarea presiunii, el depinde exclusiv de doza de iradiere.

#### 2.8.2.2. Influența adausurilor. Copolimerizarea în fază solidă

Diferite adausuri, introduse în mediul de polimerizare, influențează puternic mai ales calitatea cristalilor monomerului, de cele mai multe ori favorizînd apariția defectelor în rețea [933]. Atunci cînd adausul este constituit din cristali izomorfi cu ai monomerului, este posibilă cristalizarea reciprocă, moleculele noi fiind capabile să le înlocuiască pe cele de monomer, în rețeaua cristalină. Cînd adausul nu se caracterizează prin cristali izomorfi în raport cu monomerul, el va influența diferit de acesta, parametrii procesului de polimerizare. Această dependență, a fost studiată de către H. Morawetz [918, 934] care cercetează copolimerizarea amestecurilor omogene, solide, ale propionamidei cu acrilamida izomorfă. El arată că pînă la concentrații de 10% în propionamidă, polimerizarea decurge cu o viteză aproape egală cu cea a procesului realizat în absența celei de a doua componente, dar masa moleculară a produsului obținut scade invers proporțional cu concentrația propionamidei. Determinarea constantei de transfer, a furnizat valori ridicate ale acestui parametru (0,022 la 25°C și 0,006 la 60°C), fapt explicat de H. Morawetz prin



influența orientării rețelelor cristaline, care nu permit la temperaturi scăzute, ca lanțurile în creștere să ocolească moleculele propionamidei, fixate în rețeaua cristalină a acrilamidei. La temperaturi mai mari, are loc creșterea mobilității moleculelor, reducerea gradului de orientare și ca urmare scăderea valorii constantei de transfer. Această concluzie este concordantă cu cea dedusă de S. Okamura [924], dar contravine celor formulate de G. Adler [929] și V. A. Karghin [909], care evidențiază la 27°C (deci numai cu două grade mai sus de temperatura pentru care H. Morawetz găsește constante mari de transfer) o pronunțată autoaccelerare a polimerizării acrilamidei demonstrând creșterea lanțului macromolecular la limita de separare a fazei cristaline polimer-monomer.

De altfel, numeroase studii sînt consacrate elucidării activității celui de al doilea component introdus în reacția de polimerizare în fază solidă [935—951]. S-a experimentat astfel influența ciclohexanului, ciclohexenului, difenilpicrilhidrazilului și apei asupra polimerizării acetaldehidei, constatîndu-se efectul de retardare [940].

Într-o serie de cazuri cînd monomerii puri (acrilat și metacrilat de metil) nu polimerizează în stare solidă prin iradiere, s-a urmărit efectul unor adausuri exercitînd rol de plastifianți. În acest scop s-au folosit uleiul de parafină, de ricin, parafina solidă, care la temperatura polimerizării (-78°C) cresc mobilitatea radicalilor [943—945].

### 2.8.2.3. Influența polimerului format. Conversia limită

Apariția polimerului în sistemul de reacție influențează viteza polimerizării și mai ales gradul de conversie. S-a constatat că numai unii monomeri (acrilamida, bromura de tributilvinilfosfoniu) se transformă integral în polimer, în timp ce la polimerizarea altor numeroși compuși, se înregistrează un grad limită de conversie, explicat de autori prin participarea polimerului format la reacția de propagare a lanțului (tabela 150).

Tabela 150

Influența formării polimerului asupra gradului de conversie [902]

| Monomerul                        | Gradul de conversie<br>% | Literatura |
|----------------------------------|--------------------------|------------|
| Acrilamidă                       | 100                      | [688]      |
| Bromură de tributilvinilfosfoniu | 100                      | [688]      |
| Trioxan                          | 50                       | [664, 665] |
| Acetaldehidă                     | 50                       | [677]      |
| $\beta$ -propiolactonă           | 15—17                    | [664]      |
| Dicetenă                         | 17                       | [664]      |
| 33 bisclormetiloxiciiclobutan    | 17                       | [664]      |
| Idem                             | 27                       | [661]      |
| Nitril acrilic*                  | 4,4                      | [689]      |

\* La temperatura de -140°C



În cazul acrilamidei, care polimerizează la limita de separare monomer-polimer, produsul de reacție favorizează atingerea conversiei de 100% [666]. Mai mult, adăugarea sa în proporții mici (0,1—1,0%) în timpul polimerizării unui alt monomer (*N*-vinilsuccinimidă), produce accelerarea reacției proporțional cu cantitatea introdusă. Rolul pe care-l îndeplinește acest polimer este de a crea defecte în rețeaua cristalină a monomerului, în care moleculele sale devin mai mobile, favorizând creșterea vitezei de polimerizare.

În cazul unui lanț în creștere, orientat, rețeaua cristalină a polimerului o distruge pe cea a monomerului și în consecință la o anumită conversie, reacția se întrerupe (tabela 150) [924—927, 928, 940, 952—945].

#### 2.8.2.4. Topochimia elementului cristalin

Există puține studii detaliate privind structura elementelor cristaline ale monomerilor. Unii autori, consideră că factorul determinant, ce influențează procesul de polimerizare este aranjarea spațială a grupelor active ale monomerului, în rețeaua cristalină, prezentând importanță distanța ce le separă și orientarea lor reciprocă [933].

Problema influenței distanței dintre grupele reactive ale monomerului, asupra procesului de polimerizare în fază solidă, a fost în amănunt cercetată de către F. L. Hirschfeld, G. M. Schmidt [955], în cazul polimerizării fotochimice a acidului acrilic, găsind o dependență liniară între structura cristalină și parametrii reacției.

El arată că dispunerea moleculelor în raport cu dubla legătură în rețeaua cristalină, se poate realiza în trei modalități fundamentale:  $\alpha$  — în care distanța unei duble legături a unei molecule este de 3,7 Å, față de cea a altei molecule vecine;  $\beta$  — la care această distanță este  $4,0 \pm 0,1$  Å, și în sfârșit  $\gamma$ , la care acest parametru atinge 4,7 Å. În procesul de iluminare fotochimică formele  $\alpha$  și  $\beta$  dimerizează, în timp ce  $\gamma$  nu reacționează. Deci pentru ca polimerizarea să aibă loc se impune ca distanțele ce separă două molecule monomere învecinate să fie mai mici decât 4,0 Å (tabela 151).

H. Morawetz și alți cercetători [918, 934, 956—960] subliniază importanța geometriei rețelei cristaline a monomerului pentru procesul de polimerizare, determinând forma și lungimea lanțului, viteza, gradul de conversie și dă date comparative pentru săruri amorfe și cristaline din seria acrilică.

Polimerizarea 1,4 acetamidostirenului și 1,4—benzamidostirenului se produce numai în planul cristalografic 001 și nu și în cel perpendicular. Astfel polimerizarea se localizează în planuri paralele unele în raport cu altele, orientarea fiind determinată de rețea. Monomerul din planul în care are loc inițierea, polimerizează mai repede decât reușește cel aflat în planul inferior să prindă capătul activ al lanțului.

În rețeaua cristalină pot apare două cazuri extreme de propagare:

1) Rețeaua cristalină, controlează creșterea lanțului macromolecular, când este posibilă și formarea polimerilor cristalini, mai ales din monomeri ciclici.



Tabela 151

Influența distanței dintre grupele active ale moleculelor monomere cristaline [902]

| Monomerul         | Structura chimică   | Tipul de legătură                     | Distanța intermolec.<br>Å | Comportarea la polimerizare |
|-------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Aldehida acetică  | $\text{CH}_3\text{---}1=\text{O}$   | $\text{C}_{(1)} \dots \text{O}$       | 3,15                      | polimerizabilă              |
| Acidul acrilic    | $1\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{---}2$  | $\text{C}_{(1)} \dots \text{C}_{(1)}$ | 3,53                      | polimerizabil               |
|                   |   | $\text{C}_{(2)} \dots \text{C}_{(2)}$ | 3,82                      |                             |
|                   |   | $\text{C}_{(1)} \dots \text{C}_{(2)}$ | 4,05                      |                             |
| Dicetena          | $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}=\text{O}^2$ | $\text{C}_{(2)} \dots \text{C}_{(3)}$ | 3,73                      | polimerizabilă              |
|                   |   | $\text{C}_{(3)} \dots \text{C}_{(1)}$ | 3,75                      |                             |
|                   |   | $\text{C}_{(1)} \dots \text{C}_{(2)}$ | 3,44                      |                             |
| Trioxanul         | $\text{O} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{---O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{---O} \end{matrix}$            | $\text{C} \dots \text{O}$             | 3,70                      | polimerizabil               |
|                   |   |                                       |                           |                             |
| Anhidrida maleică | $\text{O}=\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} =\text{O}$                     | $\text{C}_{(1)} \dots \text{C}_{(1)}$ | 4,59                      | nepolimerizabilă            |
| Stilbenul         | $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}1=\text{C}_6\text{H}_5$  | $\text{C}_{(1)} \dots \text{C}_{(1)}$ | 4,95                      | nepolimerizabil             |

2) Lanțul macromolecular se dezvoltă în fisurile rețelei, reprezentând domenii dezordonate, creșterea fiind însoțită de o contracție liniară.

Marea majoritate a sistemelor reprezintă cazuri intermediare între cele două extreme.

#### 2.8.2.5. Transferul interfazic

La cea mai mare parte a monomerilor studiați, s-au observat, conducând polimerizarea la temperaturi sub cea de topire, variații importante ale vitezei. Se crede că în aceste condiții se produce orientarea moleculelor, avînd loc trecerea de la structura sticloasă la cea cristalină sau dacă există deja o modificare cristalină — transformarea sa în alta; în sfîrșit mai este posibilă redistribuirea densității electronice a legăturilor interatomice [956].

Asemenea efecte se cunosc și la alte reacții în stare solidă — spre exemplu la izomerizarea N-alkil-N-vinilsulfonamidei în N-alkil-2-sulfoxilvinilamină sub acțiunea radiațiilor ionizante [957].



Cauzele acestor transformări au fost cercetate de V. A. K a r g h i n și c o l a b. pe modelul nitrilului acrilic și metacrilatului de metil, a căror polimerizare a fost inițiată cu magneziu metalic. Autorii semnalează în timpul procesului, la două temperaturi relativ îndepărtate de punctul de topire al monomerilor ( $-160^{\circ}$  și  $-135^{\circ}\text{C}$ ), două transformări exoterme ale sistemului înghețat. Prima corespunde trecerii stării sticloase în cea cristalină, însoțită de o polimerizare explozivă a monomerului, cea de a doua — cristalizării complete, însoțită de creșterea gradului de ordonare al moleculelor. Ambele transformări sînt ireversibile [908, 909, 925].

Nu întotdeauna, trecerea de la starea sticloasă la cea cristalină este însoțită de variații ale vitezei de polimerizare, ceea ce dovedește că moleculele de monomer chiar în stare sticloasă prezintă un oarecare grad de ordonare, mobilitatea lor prin trecerea la starea cristalină nesuferind modificări importante. Este cazul p-benzamidostirenului sau acenaftilenului [952, 958]. Mai mult se constată că unii monomeri (N-vinilcaprolactama [959, 960], acrilatul de metil [942, 943]) polimerizează mai rapid în stare sticloasă decît cristalină (ex. acetatul de vinil, de cinci ori mai rapid), ceea ce dovedește că un factor hotărîtor în polimerizarea în fază solidă nu este numai dispunerea ordonată a moleculelor ci și mobilitatea acestora.

#### 2.8.2.6. Stereospecificitatea polimerilor sintetizați în fază solidă

S. O k a m u r a și c o l a b. [961] au sintetizat prin polimerizare în fază solidă polimeri stereoregulați pornind de la monomeri ciclici (3,3 bis (clormetil) oxicyclobutan, trioxan și tetraoxan). Acești compuși se caracterizează prin structură tridimensională în care două lanțuri oximilenice se reunesc în configurații spiralate.

Y. T a b a t a și c o l a b. au reușit să prepare polimeri stereospecifici din butilizocianat [962], nitril acrilic [963] și acetilenă [964], atît din monomeri puri, cît și din mestecuri: nitril acrilic cu propionitril, cu alcooli, cu metacrilonitril și alți compuși. Prin spectroscopie IR și diagrame de difracție el a dovedit că produsele de reacție astfel obținute prezintă caracter izo- sau sindiotactic.

Interesantă este sinteza compușilor macromoleculari stereospecifici din monomeri care prin polimerizare în fază solidă conduc la complecși cu ureea și tioureea. Aceste substanțe, prin cristalizare, formează spirale hexagonale ce închid goluri de dimensiuni suficiente pentru ca în ele să pătrundă molecule ale altor substanțe. Ureea, prezintă dimensiuni de  $\sim 1\text{\AA}$  suficiente pentru ca în ele să se dezvolte lanțuri macromoleculare.

Pe acest principiu s-a încercat polimerizarea piperidinei, izoprenului și cloroprenului în complex cu ureea. Astfel V. S. I v a n o v și alții [965] obțin polimerul *trans* al piperidinei complexat cu ureea.

J. F. B r o w n și D. H. W h i t e [966, 967] au găsit că butadiena în condiții similare se prezintă ca 1,4 butadienă și 2,3 dimetilbutadienă care în complex cu ureea conduc la polimeri stereoregulați.



C. H. Bamford [911] fotopolimerizează acidul metacrilic, obținând amestecuri de polimeri fibroși, amorfi și orientați.

În cazul monomerilor ciclici gradul de orientare al polimerilor, este proporțional cu mărimea cristalelor [921]. Alte numeroase lucrări semnaleză posibilitatea sintezei stereoregulate pe calea polimerizării în fază solidă, dar nu este încă nici astăzi pe deplin elucidat mecanismul dispunerii ordinate a lanțurilor în structura polimerilor obținuți și nici interdependența dintre rețeaua cristalină a monomerului și ordinea lanțului polimer. Contribuții importante în acest sens aparțin lui H. Morawetz [957] și G. Adler [936].

### 2.8.3. Cinetica și mecanismul polimerizării

Clarificarea mecanismului de reacție în cazul polimerizării în fază solidă este legată de mari dificultăți, căci analiza criteriilor ce justifică atribuirea unui mecanism sau altuia, unei reacții chimice, conduce la contradicții.

Una dintre metodele aplicate pentru studierea mecanismului de polimerizare, se bazează pe reacția inhibării. Dar, în cazul polimerizării în fază solidă, se înregistrează comportări neconcludente ale monomerilor în raport cu inhibitorii, explicate pînă în prezent prin dificultățile difuziei acestora în structura cristalină a monomerului.

S-a observat spre exemplu, în cazul polimerizării stirenului, că benzochinona introdusă în proporție de 0,1%, nu numai că nu-și exercită rolul de inhibitor, ci mărește viteza de polimerizare [944], pirogalolul nu inhibă polimerizarea nitrilului acrilic [968] și metacrilatului de metil [969], ceea ce sugerează mecanisme ionice. Aceeași părere formulează și A. Charrlesby [970]. Totuși o serie de cercetători [917, 937, 972, 973] susțin un mecanism radicalic pentru polimerizarea în fază solidă a monomerilor. Ei explică slaba activitate a inhibitorilor în acest caz, prin posibilitățile lor de difuzie limitată în interiorul cristalilor monomeri; reacția dintre radicali și acceptori decurge doar superficial, perioada de inducție prelungindu-se foarte mult. M. Magat [972], subliniază necesitatea pătrunderii intime a inhibitorului în rețeaua cristalină a monomerului (eventual prin cristalizarea comună a celor două substanțe) pentru a asigura eficacitate maximă reacției de inhibare.

Se pare, pe de altă parte, că eficacitatea inhibării depinde și de mărimea moleculelor agentului folosit în acest scop [973].

O altă cale spre a dovedi caracterul radicalic al polimerizării se bazează pe înregistrarea spectrelor de rezonanță electronică de spin (RES). Pentru o serie de polimeri sintetizați în fază solidă (poliacrilamidă, N, N' metilbis-acrilamidă, N-terțiar-butilacrilamidă) se obțin maxime, atribuite radicalului vinilic, al cărui semnal nu se modifică timp de șase săptămîni. G. Adler [929], e de părere că asemenea radicali apar prin intensificarea nucleației, în timpul polimerizării în fază solidă, reprezentînd efectul eliberării particulelor active sub acțiunea tensiunii create de polimerul deja format asupra rețelei cristaline a monomerului.



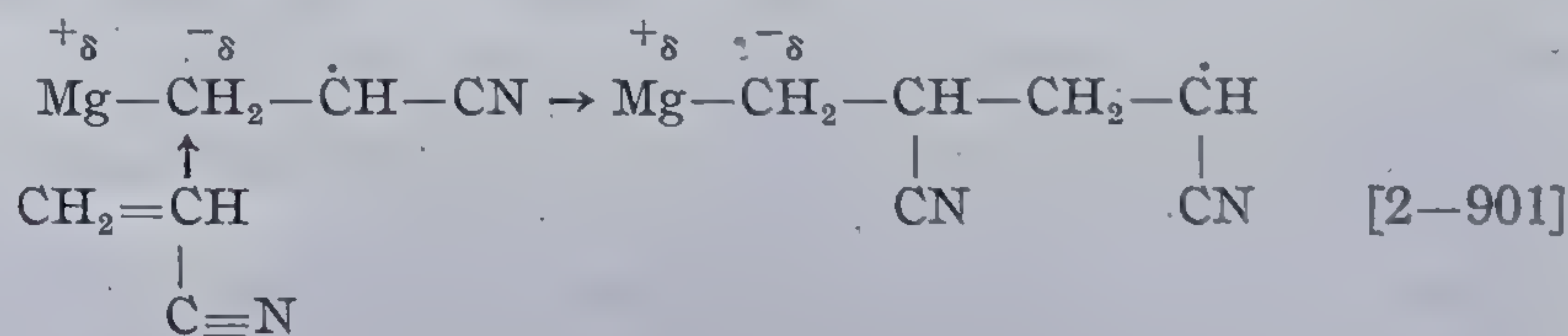
A. Charlesby [970] și M. Magat [972] cred că deși semnalul RES nu se modifică în timpul polimerizării acrilamidei, radicalii identificați nu se pot confunda cu cei ce ar apare în procesul de creștere. Acești autori, consideră radicalic mecanismul polimerizării în fază solidă, dar deosebit de cel ce decurge în fază lichidă.

Prin corelarea concentrației radicalilor calculați din spectrele RES cu cea provenind din gradele de conversie și polimerizare, s-a dovedit că fiecărui lanț macromolecular, îi revine un număr de radicali, fără să se demonstreze însă caracterul radicalic al reacției de propagare [959]. Totuși H. M o r a w e t z [957] evidențiază în cazul metacrilatului de bariu, schimbarea semnalului RES, pe măsura polimerizării.

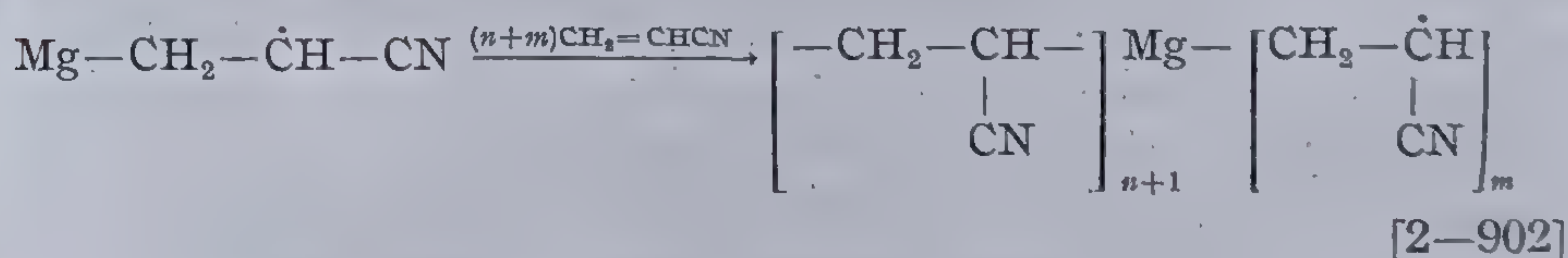
O altă particularitate a mecanismului polimerizării în fază solidă este că de cele mai multe ori reacția se inițiază prin particule radical-ionice, iar propagarea poate evolua ionic sau radicalic.

Astfel la polimerizarea nitrilului acrilic, inițiată cu magneziu metalic. V. A., K a r g h i n, consideră două mecanisme posibile [907—909]:

1) Ionic — prin fixarea moleculei monomere între Mg și carbon:



## 2) Radicalic :

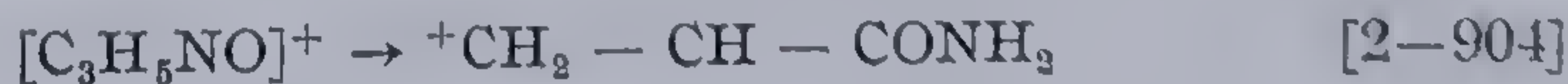


Alți autori admit că și propagarea poate avea loc prin intermediul radical-ionilor. Astfel S. Okamura [928], constată o modificare slabă, dar măsurabilă a proprietăților electrice (conductivitate, constantă dielectrică) la polimerizarea trioxanului cristalin iradiat, ceea ce dovedește posibilitatea unei polarizări parțiale a radicalilor sub influența radiațiilor ionizante.

De asemenea, H. M o r a w e t z [918], consideră că polimerizarea acrilamidei inițiată pe aceeași cale, urmează schema :



sau, prin intermediul unui cation radicalic:



neexcluzînd și posibilitatea apariției anion-radicalilor:





După părerea lui H. M o r a w e t z [957] similar decurge și polimerizarea acrilatilor și metacrilatilor de calciu și bariu.

Majoritatea ipotezelor, se apropie de cea formulată de N. N. S e m e n o v, care arată că la inițiere prin iradiere, orientarea moleculelor monomere favorizează apariția lanțurilor crescătoare cu caracter radicalic sau ionic, care în cazul unui cristal ideal reacționează nu cu o moleculă învecinată, ci cu lanțurile domeniului excitat [956]. El este de părere că energia eliberată prin actul elementar, propagându-se în masa fazei cristaline, excită moleculele monomerului astfel că ele sînt „pregătite” și rămîn în așteptarea polimerizării. Electronul eliberat prin actul elementar al excitării se deplasează rapid în întreaga masă a cristalului. Pentru inițierea polimerizării este suficient un singur electron, ceea ce explică valorile mici ale energiilor de activare, înregistrate la majoritatea polimerizărilor de acest tip.

Numeroși autori, cercetînd polimerizarea în fază solidă a unui număr mare de monomeri, iau în considerare și acest mecanism, denumit „*electronic*” propus de N. N. S e m e n o v [935, 939, 962, 963, 974, 976] deși el nu poate fi extins pentru toate polimerizările monomerilor solizi.

E. V. F i n k e l s t e i n și A. D. A b k i n [977, 978] cred că stadiul hotărîtor al procesului rapid de polimerizare în fază solidă (lucrînd la temperaturi scăzute), trebuie să fie difuzia moleculelor de monomer către catenele macromoleculare în creștere. Într-un cristal real, există domenii în care energia de activare a difuziei este mică, astfel că prezența impurităților poate juca un rol important în desfășurarea reacției. Asemenea domenii pot fi dislocările din cristal, sau suprafețele limită dintre celele cristaline. Dislocările din cristal pot fi privite drept *cilindri de diametru redus*, în care viteza de difuzie este mult mai mare decît în restul cristalului, în care rețeaua n-a fost solicitată, astfel că energia activării difuziei este mică. Admițînd că probabilitatea formării lanțului macromolecular este cea mai mare, acolo unde autodifuzia este mai importantă, că lanțurile macromoleculare se formează în „*cilindri de dislocație*” autorii determină energia de activare și coeficientul de autodifuzie pentru un asemenea cilindru în care a avut loc reacția dintre două molecule monomere.

În cazul difuziei prin vacanțele existente în cristal, utilizînd pentru calculul coeficientului de autodifuzie, ( $D$ ) relația:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp(-E/RT) \quad [2-906]$$

în care  $\delta$  -distanța dintre minimele vecine ale energiei potențiale de rețea;  $\tau_0$  — perioada de oscilație a moleculei în nodul rețelei;  $E = E' + E''$  — suma energiilor de activare a formării și difuziei vacanțelor; coeficientul  $1/6$  se înlocuiește cu  $\beta$ , pentru cazul general și depinde de geometria cristalului, (autorii găsesc valoarea  $D \cong 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Datele din literatura de specialitate arată că valoarea coeficientului de autodifuzie este foarte redusă pentru starea inițială a moleculelor monomere.

E. I. F i n k e l s t e i n și A. D. A b k i n, examinează două cazuri posibile de polimerizare: 1) cînd procesul decurge exclusiv în cilindri



de dislocație, 2) când decurge atît în aceste domenii de defect ale rețelei, cît și la limita de separare a două celule cristaline.

Notînd cu  $\sigma_0$  — densitatea dislocărilor, reprezentînd numărul golurilor existente în unitatea de lungime și de volum (se admite că polimerizarea decurge în toate vacanțele existente), cu  $k_2$  — constanta vitezei de creștere a lanțului macromolecular în lungul dislocației, atunci când stadiul limitativ este difuzia moleculelor de monomer către lanțul în creștere  $k_2 \simeq 10^{14} \cdot D_d \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , iar  $k'$  — constanta vitezei de creștere la limita a doi germeni cristalini  $\simeq 10^{14} D_1 \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  — unde  $D_d$  și  $D_1$  — respectiv coeficienții de autodifuzie în dislocație și la limita de separare.

Dislocația în care a apărut un germen al lanțului macromolecular, devine sursa altor vacanțe, datorită tensiunilor dezvoltate în rețea. Numărul lor depinde de distanța cu care ele s-au îndepărtat de germenele ce le-a generat și de rezistența cristalului. Pe măsura ridicării temperaturii, numărul dislocărilor trebuie să crească, astfel se produce scăderea modulului de forfecare  $G$  și a tensiunii  $\sigma$ , proporțională cu el:

$$\sigma \simeq G/R \quad [2-907]$$

în care  $R$  — distanța cu care dislocația nou formată se poate îndepărta de cea care a generat-o. Ea se deplasează pînă în momentul în care întâlnește cristalul o altă dislocație sau o moleculă aparținînd unei impurități. În cristalul iradiat rolul impurităților poate fi îndeplinit de radicalii și ionii formați sub acțiunea radiației. Întrucît, pe măsura creșterii temperaturii concentrația lor de echilibru scade, numărul dislocărilor formate va trebui să crească. Numărul vacanțelor din care polimerul lipsește la un moment dat este dat de relația:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-k_1 I t} \quad [2-908]$$

unde  $k_1$  — constanta vitezei de inițiere;  $I$  — intensitatea iradierii;  $t$  — durată.

Numărul dislocărilor conținute în polimer:

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 - e^{-k_1 I t}) \quad [2-909]$$

Dacă numărul dislocărilor generate de germeni:

$$\sigma' = \alpha \sigma_p \quad [2-910]$$

atunci densitatea totală a dislocărilor „active” la un moment dat este:

$$\sigma_g = \sigma + \sigma' \quad [2-911]$$

iar viteza formării polimerului, în regim staționar:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3} I \sigma_0 \sigma_g \quad [2-912]$$



unde  $k_3$  — constanta vitezei de întrerupere. Rezultă că viteza de polimerizare este constantă la  $\sigma_g$  constant. Intrucît

$$\sigma_g = \sigma_0 e^{-k_1 t} + \alpha \sigma_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad [2-913]$$

viteza de reacție este constantă la  $\alpha = 1$ .

Dar, trebuie luat în considerare faptul că legile cinetice ale polimerizării în fază solidă nu depind numai de  $\sigma_g$ , ci și de natura reacțiilor elementare decurgînd în dislocări (vitezele specifice de inițiere și întrerupere  $k_1$  și  $k_3$ ).

În timpul iradierii, pe măsura acumulării în cristal a defectelor și impurităților, apar cauze ce frînează dezvoltarea dislocărilor noi. În acest caz  $\alpha$  și  $\sigma_g$  tind către zero.

Dacă viteza de difuzie la limita dintre două celule elementare cristaline este suficient de mare și polimerizarea cristalului este posibilă în aceste condiții ecuația [2-912], ia forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_d \alpha I \sigma_g + k_e I \quad [2-914]$$

unde:  $k_d = k_1 k_2 / k_3$  pentru dislocații, iar  $k_e$  — valoarea respectivă pentru reacția decurgînd la limita de separare dintre germeni;  $\alpha$  — numărul fragmentelor aflate la limita germenilor în care este posibilă formarea polimerului. Considerînd că  $D_d \gg D_1$  și respectiv  $k_d \gg k_1$  rezultă că pe curba cinetică a polimerizării trebuie să apară în acest caz două segmente liniare. Schema cinetică prezentată este valabilă pentru reacțiile de polimerizare în fază solidă la temperaturi scăzute.

Existența unui grad de conversie limită, a cărui valoare depinde de temperatura de polimerizare, este legată de legile formării și deplasării dislocațiilor prin faza solidă a monomerului.

Dacă se admite că lanțul macromolecular crește, în domeniul ordonat al rețelei monomerului, considerînd că în condițiile iradierii  $E'' = 0$ , iar  $E' = 5$  Kcal/mol, se obține la 77°K,  $D = 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>; constanta de creștere atinge maxim  $10^{-4}$  l. mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>. În acest caz durata formării unui lanț de 10 unități structurale este  $\sim 10^4$ s, iar din  $10^3$  unități —  $10^6$  s. Deci polimerizarea rapidă, în fază solidă, la temperaturi scăzute, nu poate decurge în domeniul orientat al rețelei monomerului, ci în cel conținînd ne-regularități structurale.

Aplicînd metoda orbitalilor moleculari, bazată pe reprezentarea grafică dată de M. G. Evans [979] a fost posibilă evaluarea energiei de activare a acestui tip de reacție (Fig. 141). În baza rezultatelor obținute E. V. Finkelstein formulează concluzia că mecanismul polimerizării în fază solidă decurge prin intermediul ionilor liberi.

Metoda grafică elaborată de M. G. Evans, aplicată unei reacții de tipul:





decurgînd atît ionic cît și radicalic conduce, prin utilizarea ecuației:

$$E = -A(r^6 + B \exp(-ar)) \quad [2-916]$$

unde:  $r$  — distanța interatomică;  $A = 358 \text{ Kcal/mol} \cdot \text{\AA}$ ,  $B = 4,2 \cdot 10^4 \text{ Kcal/mol}$ ,  $a = 3,58 \text{ \AA}^{-1}$ , la valori mici ale energiilor de activare. Datele din literatură arată pentru numeroase cazuri studiate, că energia consumată pentru polimerizarea în fază solidă atinge maxim 500 Kcal/mol [980, 981].

Se consideră, pentru reacțiile de tip ionic, că un factor important care concură la diminuarea energiei de activare este interacțiunea ion-dipolică. Astfel, curba corespunzătoare stării inițiale (Fig. 142) s-a trasat ținînd seama de interacțiunea centrului activ ionic cu grupa polară a monomerului. Nitrilul acrilic fiind considerat cel mai puternic polar dintre monomerii vinilici, a furnizat datele necesare rezolvării ecuației [2-916] ( $3,88 B$  și  $5,55 A$ ),  $A$  și  $B$ , fiind cei deja specificați, depinzînd exclusiv de natura atomilor ce interacționează. Curbele obținute se dispun în raport cu cea caracteristică stării finale, în așa fel că efectul termic, reprezintă 22,5 Kcal/mol.

Curbele energiei potențiale ale sistemului inițial și produsului de tranziție se intersectează în domeniul  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$ . Pentru a obține energia corespunzătoare acestei stări se impune determinarea pentru fiecare caz a energiei de conjugare și scăderea acestei valori din energia aparținînd stării punctului de intersecție. Energia de conjugare evaluată pentru starea de tranziție radicalică reprezintă 13,8 Kcal/mol. La calculul energiei de conjugare pentru cazul  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  se presupune că o parte din ea, în starea finală, este egală pentru radicalul și ionul alilic. Energia de conjugare a radicalului alilic reprezintă aproximativ 30, iar a ionului (anion sau cation) 60 Kcal/mol [980]. Deci ener-

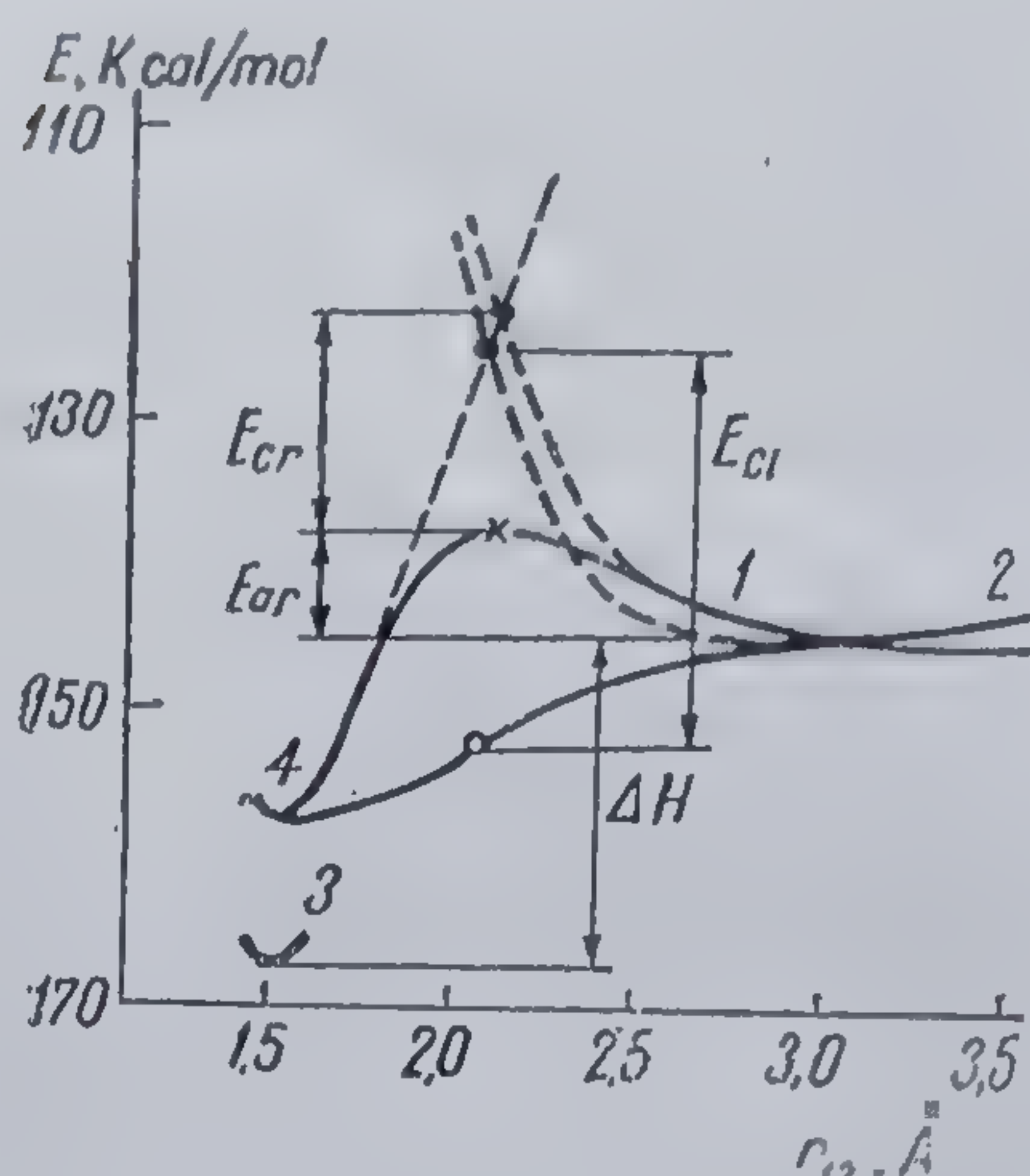


Fig. 141 Schema calculului grafic al energiei de activare a reacțiilor radicalice și ionice, de aditie la dubla legatura [716]:

1 — energia potențială a stării inițiale; 2 — pentru reacția ionică; 3 — starea finală; 4 — energia totală a produsului de tranziție; x — starea de tranziție a reacției radicalice; o — starea reacției ionice, corespunzătoare intersecției curbelor energiei potențiale a stării inițiale și finale a produsului;  $E_{cr}$  — energia de conjugare a sistemului în faza de tranziție, la reacția radicalică;  $E_{ci}$  — energia de conjugare la reacția ionică;  $E_{ar}$  — energia de activare a aditiei radicalice [978]

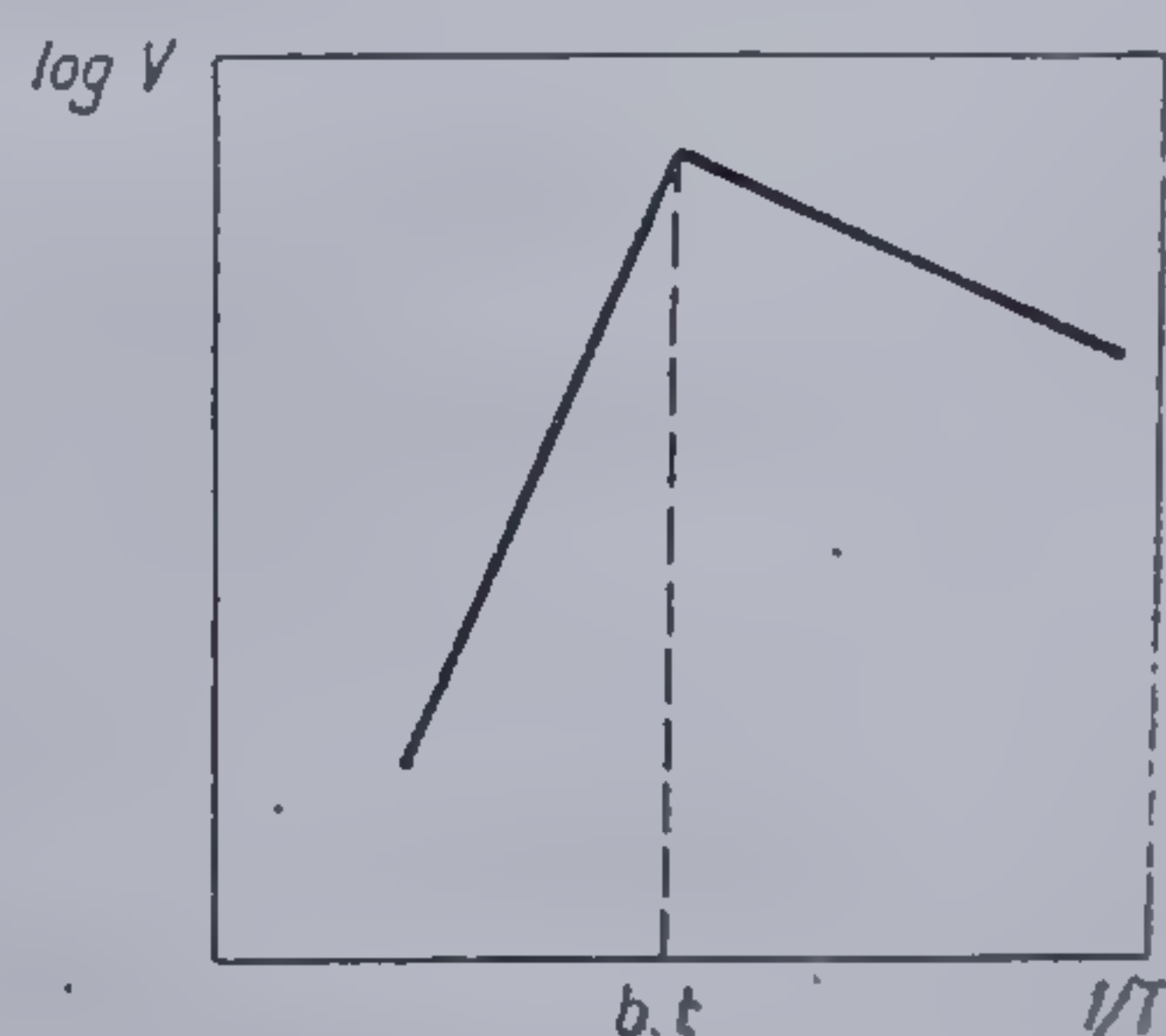


Fig. 142 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare ( $\log v$ ) de  $1/T$  ( $T$  — temperatura absolută în  $^{\circ}\text{K}$ ) la grupa I-a de monomeri [952]



gia de conjugare pentru reacția ionică corespunzătoare stării cu  $r_{12} = 2,05 \text{ \AA}$  va fi 27,6 Kcal/mol. Calculul grafic arată că energia de activare a reacției de adiție a radicalului metilic la dubla legătură este 8 Kcal/mol, iar pentru reacția ionică, specifică stării  $r_{12} = 2,05$ , cu 7,5 Kcal/mol mai mică decât a stării inițiale; deci, un asemenea proces decurge fără energie de activare. Metoda dă valori egale ale energiei sistemului atât pentru reacția cationică cât și anionică.

Este de presupus că prin creșterea energiei de conjugare în reacția ionică, comparativ cu cea radicalică se poate produce anihilarea barierei potențiale caracteristice atât reacțiilor cationice cât și anionice. Rezultă concluzia că actul elementar de creștere a lanțului prin intermediul ionilor liberi nu necesită energie de activare. Dependența vitezei de polimerizare de temperatură în cazul reacțiilor decurgând în fază lichidă se explică prin necesitatea depășirii efectelor de difuzie și solvatare, nu pentru realizarea creșterii lanțului. La polimerizarea prin iradiere în fază solidă centrele ionice inițiatoare, formate în dislocații, parcurg spații libere pînă la molecula monomeră vecină cu care interacționează în sensul dimerizării. Deci ele nu întîmpină dificultăți și din acest motiv nu necesită energii de activare. Datorită deformăției rețelei, cauzate de formarea dimerului în sistem, se crează condiții pentru creșterea neactivată a lanțului macromolecular [977] și anume: sub acțiunea radiațiilor în cristal se formează *exitoni* care migrează către diferitele defecte, către dislocații, în interiorul cărora energia lor se transformă în energia fotonilor [979]. Autodifuzia se va realiza în acest caz pe seama energiei de iradiere. Procesul de creștere se va produce în dislocații, prin intermediul ionilor liberi, cu energii termice nule de activare, putînd decurge chiar la temperatura heliului lichid. Se pare că trăsătura caracteristică a unui proces de polimerizare în fază solidă prin intermediul ionilor liberi este scăderea bruscă a energiei de activare prin trecerea din fază lichidă în fază solidă. [978].

În sfîrșit, mai trebuie subliniat faptul că deși ar fi normal ca monomerii să polimerizeze în fază solidă prin același mecanism ca în cea lichidă, aceasta nu se întîmplă întotdeauna, constituind încă o dificultate pentru elucidarea mecanismului de reacție. Rezultă cu claritate, că reacția de propagare este controlată de influența rețelei cristaline asupra polimerizării [981, 982].

Analiza curbelor cinetice de conversie aparținînd monomerilor ce polimerizează în fază solidă, permite gruparea lor în trei tipuri: primul, la care dependența timp-conversie este liniară, înregistrată la un număr mare de monomeri (trioxan [927], metacrilonitril [970], butilizocianat și fenilizocianat [962], acetilenă [964] metacrilat de metil și clorură de vinil dispersați în ulei de parafină [960], *p*-acetamido- și *p*-benzamidostiren [928]), explicată de A. Chapiro prin menținerea unei concentrații cvasistacionare a macroradicalilor în timpul polimerizării [960].

Un alt caz este acela cînd polimerizarea prezintă caracter de autoaccelerare, evidențiat la iodura și bromura de tributilvinil-fosfoniu [983], N — vinilcarbazol [918, 935, 982, 984], N — vinilsuccinimid [927, 972, 985, 986], acrilat de potasiu [905], acid metacrilic [911], [930].



V. A. Karghin și G. Adler sînt de părere că efectul de auto-accelerare apare la monomerii pentru care creșterea lanțului are loc la limita de separare monomer cristalin- polimer. În acest caz, inițial polimerizarea este frînată, din cauza mobilității extrem de reduse a moleculelor monomere, dispuse ordonat în rețea. Pe măsura creșterii conversiei însă, macromoleculele formate distrug din ce în ce regularitatea sistemului, suprafața de contact monomer-lanț crescător se mărește și procesul se autoaccelerează.

În sfîrșit, ultimul tip grupează monomerii a căror rețea cristalină se caracterizează prin parametri identici cu cei proprii polimerului, așa cum se întîmplă în cazul monomerilor ciclici. La această categorie autoaccelerarea nu se mai produce. Reprezentativă este N-vinilsuccinimida [985].

Experimentarea cu numeroși monomeri a arătat că deși condițiile de reacție (temperatură, calitatea cristalelor, etc.) sînt identice, vitezele de polimerizare pentru procesele decurgînd în fază solidă diferă foarte mult.

Acest parametru, se exprimă prin relația:

$$v = kI^\alpha \quad [2-917]$$

în care  $\alpha$  ia valori cuprinse între 0,5—1,0, după cum întreruperea este bi-sau monomoleculară.

În fază solidă, difuzia fiind minimă, întreruperea bimoleculară sau nu se produce, sau este neglijabilă. În regim staționar, pentru mecanisme radicalice  $\alpha = 0,5$ . În unele cazuri, valoarea acestui parametru depinde de intensitatea iradierii. Astfel la polimerizarea 3,3' bisclormetiloxiciclobutanului, în domeniul de intensități 1—50 rad/s,  $\alpha = 0,5$ , iar pentru intensități mai mari  $\alpha < 0,5$  [918, 923]. Un asemenea efect, indică recombinarea parțială a particulelor intermediare active, înainte ca ele să inițieze propagarea (valorile  $\alpha$  pentru cîteva cazuri de polimerizare în fază solidă sînt redată în tabela 152).

Tabela 152

Valoarea coeficientului  $\alpha$  pentru diferiți monomeri [902]

| Monomerul                     | $\alpha$ | Monomerul               | $\alpha$ |
|-------------------------------|----------|-------------------------|----------|
| $\beta$ -propiolactonă        | 0,9      | Acid metacrilic         | 0,6      |
| Dicetenă                      | 0,8      | 2 metil 5 vinilpiridină | 1,0      |
| 3,3 bisclormetiloxiciclobutan | 1,0      | Acetilenă               | 1,0      |
| Aldehidă formică              | 0,7      | m-vinilcarbazol         | 0,6—0,75 |
| Nitril acrilic                | 1,0      | Metacrilat de cetil     | 1,0      |
| Acetat de vinil               | 0,8      | Acrilamidă              | 1,0      |

Toți monomerii polimerizabili în fază solidă pot fi împărțiți în patru grupe, funcție de temperatura lor de topire [960]: prima, cuprinde monomeri ce polimerizează rapid în fază solidă, sub punctul lor de topire. Dintre aceștia fac parte nitrilul acrilic, stirenul, metacrilonitrilul, fenilacetilena, octametilciclotetrasiloxanul și aldehida formică (aceasta după alți autori [952] ar aparține grupei a III-a).



Accelerarea polimerizării prin schimbarea fazei lichide în fază solidă este probabil determinată de frânarea reacției de întrerupere, datorită diminuării difuziei și creșterii propagării. Se pare că în acest caz mecanismul radicalic ce caracterizează polimerizarea în fază lichidă este înlocuit cu cel ionic în fază solidă (Fig. 142).

Monomerii caracterizați prin cinetică accelerată generează în genere polimeri amorfi, ordinea caracteristică rețelei cristaline a monomerului nefiind transmisă și compusului macromolecular. Cauza, după cum arată G. Hardy [985], este legată de dispunerea nefavorabilă a moleculelor monomere în rețeaua cristalină, formarea catenei macromoleculare fiind doar atunci posibilă, când molecula poate fi eliberată din rețea. Macromoleculele formate rezultă astfel neordonate.

Este de presupus că asemenea monomeri nu polimerizează în rețeaua cristalină ci polimerul rezultat formează o nouă fază. Mobilitatea moleculelor monomere crește pe măsura distrugerii straturilor limită între care se dezvoltă polimerul; crește astfel numărul defectelor în rețea și aceasta este încă o explicație a caracterului autoaccelerat al reacției.

A doua grupă de monomeri, polimerizează exclusiv în fază solidă, în fază lichidă conducând doar la oligomeri: aldehida acetică, trioxanul, hexametilciclotrisiloxanul,  $\beta$ -propiolactona, dicetena, 3,3 bis(clormetil) oxicyclobutanul. Polimerii rezultați din această categorie de compuși prezintă în genere caracter cristalin. Moleculele monomere sînt astfel ordonate în rețea, încît nu este necesară distrugerea acesteia pentru ca polimerizarea să se producă. Se observă totuși că peste gradul de conversie de 10–20% numărul defectelor existente în rețea este așa de mult afectat încît polimerizarea încetează. Această diminuare a punctelor de defect, se produce pe de o parte datorită formării straturilor limită, heterogene, dezordonate și pe de altă parte datorită creșterii mobilității în interiorul lor.

Întrucît acești monomeri inițiați catalitic, polimerizează în fază solidă printr-un mecanism exclusiv ionic A. C h a p i r o atribuie și polimerizării lor în fază solidă același caracter (Fig. 143).

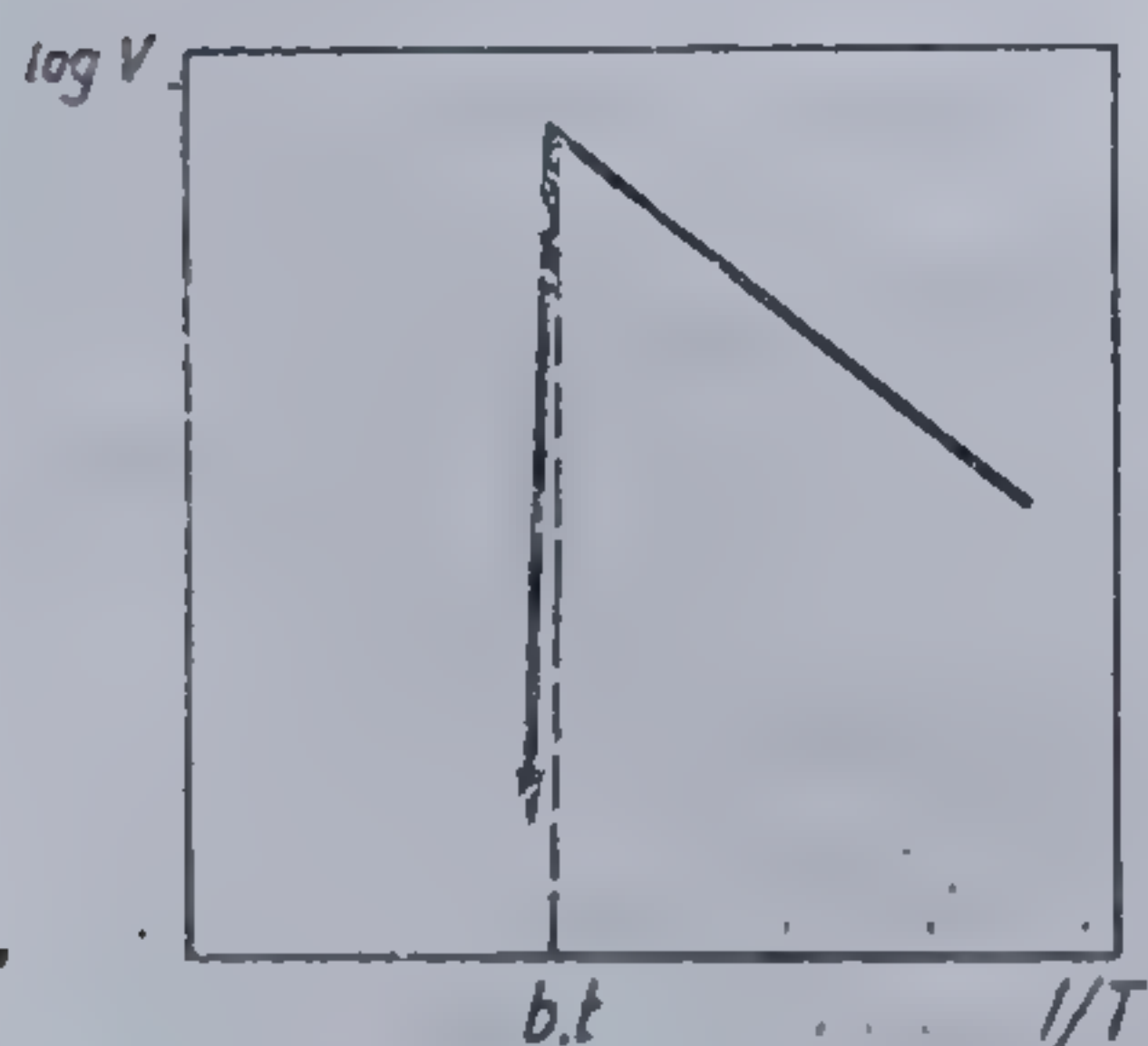


Fig. 143 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare ( $\log v$ ) de  $1/T$  ( $T - ^\circ K$ ), la grupa a II-a de monomeri [952]

Din grupa a III-a fac parte monomerii care în fază solidă polimerizează mai lent decît în fază lichidă: lauratul de vinil, stearatul de vinil, trioxanul, cetilvinileterul. Aceștia prezintă curbe liniare de conversie și se caracterizează prin grade mari de transformare. Fiind monomeri ce conțin lanțuri hidrocarbonate lungi polimerizează în fază solidă, fără adausuri, în timp ce metacrilatul de metil se transformă în polimer numai utilizînd plastifianți sau crescînd mobilitatea moleculelor sale (Fig. 144).

Această grupă de polimeri, se caracterizează prin faptul că moleculele monomere sînt dispuse în cristal în formă cu totul dezordonată, polimerizarea putînd să progreseze pînă la conversii mari fără a fi împiedicată de rețea. Se obser-



vă astfel că structura cristalină a monomerilor caracterizați prin substituenți de dimensiuni mari, ca în cazul stearatului de vinil, este determinată de cristalizarea lanțurilor parafinice hidrocarbonate. Moleculele monomerului se ordonează în lungul catenei alifatică în structuri stratificate, astfel că grupele vinilice formează un plan. Prin polimerizarea în fază solidă, acest monomer se transformă probabil într-un polimer sindiotactic prin interacțiunea straturilor vinilice polare.

În sfârșit o ultimă categorie de monomeri sînt cei care se caracterizează prin viteze de polimerizare în fază solidă și lichidă comparabile. Din această grupă fac parte p-acetamidostirenul, N-vinilcarbazolul, vinilpirolidona, stearatul de vinil, acetonaftilena hexafluorpropena. Comportarea lor în timpul polimerizării în fază solidă rezultă din figura 145. Rețeaua cristalină a monomerului, favorizează în acest caz polimerizarea pînă la grade de conversie de 10–20% fără ca molecula s-o părăsească.

Lungimea catenelor macromoleculare formate este determinată de numărul punctelor de defect și de centrele de inițiere formate sub acțiunea iradierii. Viteza de polimerizare, după ce conversia atinge 15–20%, scade considerabil, iar în sistemul monomer-polimer se produce o pronunțată dezordine. Ulterior, polimerizarea nu mai decurge în interiorul rețelei cristaline a monomerului, ci urmează o cinetică autoaccelerată tipică, fapt confirmat de G. Hardy, prin microscopie în lumină polarizată [985] (Fig. 146–149). Se constată că starea cristalină inițială a monomerului (Fig. 146) sub influența centrelor de inițiere și primelor lanțuri macromoleculare formate, este străpunsă, capătă puncte de dezordonare, care se accentuează pe măsura creșterii conversiei (Fig. 147–149). Dacă la o conversie de 24% laturile elementelor cristaline mai pot fi încă recunoscute, la valori mari ale acesteia (50%), ele dispar cu desăvîrșire, constatîndu-se o dezordine caracteristică stării autoaccelerate. Rezultă că forma curbelor cinetice dă posibilitatea clarificării caracterului polimerizării în fază solidă. În acest caz joacă un rol deosebit condițiile de obținere a fazei cristaline a monomerului, cît și diferitele transformări polimorfe ale acestora.

Importanța influenței structurii fizice a monomerului, pentru caracterul polimerizării în fază solidă este sugestiv ilustrată prin comportarea esterului vinilic al acidului p-nitrobenzoic. Acest monomer este nepolimerizabil prin mecanismul radicalic obișnuit întrucît grupa nitro joacă rol de inhibitor intern, ilustrînd un interesant caz de autoinhibare. În fază solidă a fost posibilă transformarea sa în polimer, în figura 150 fiind reprezentată variația

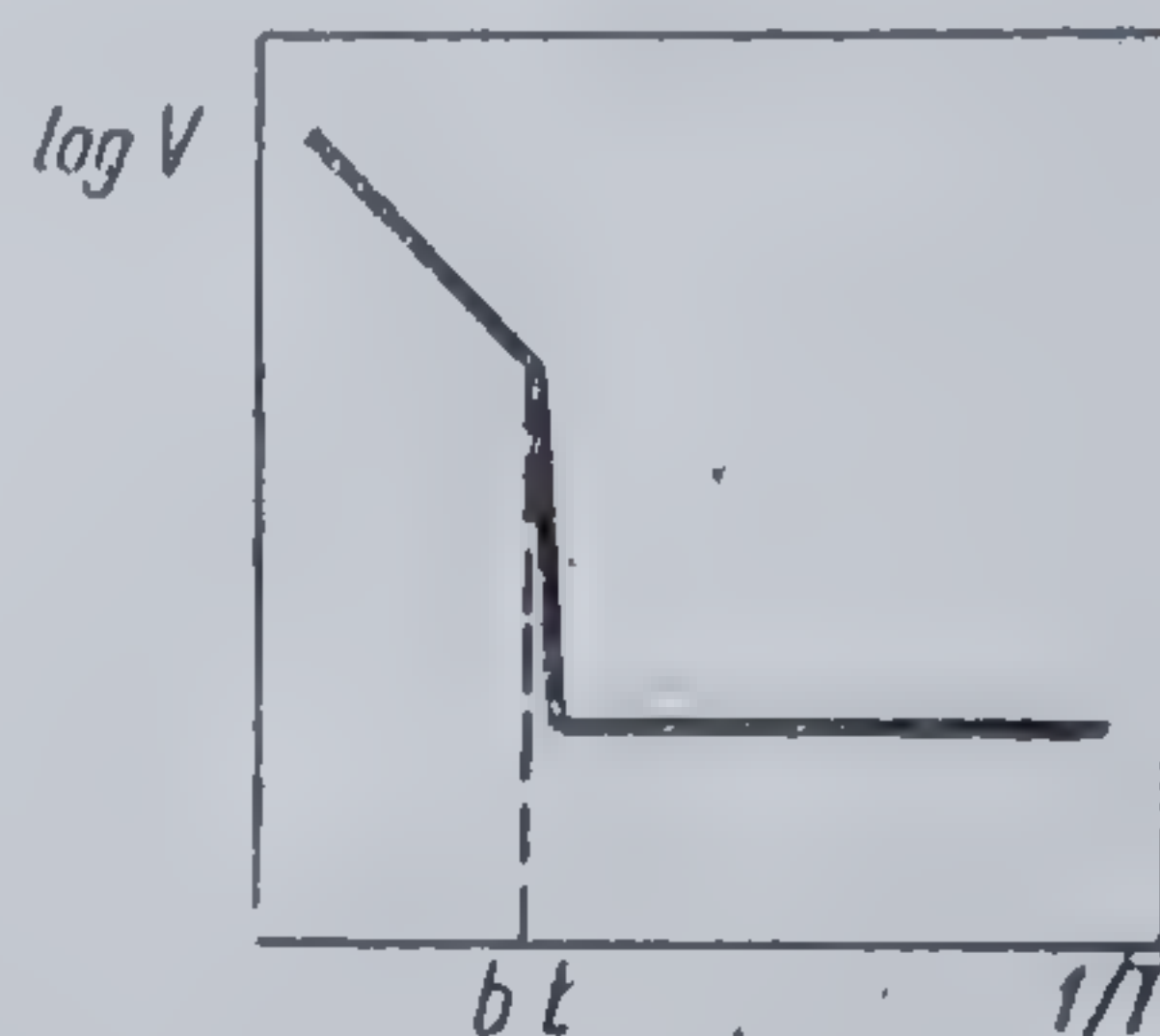


Fig. 144 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare ( $\log v$ ) de  $1/T^{\circ}\text{K}$  la grupa a III-a de monomeri [952]

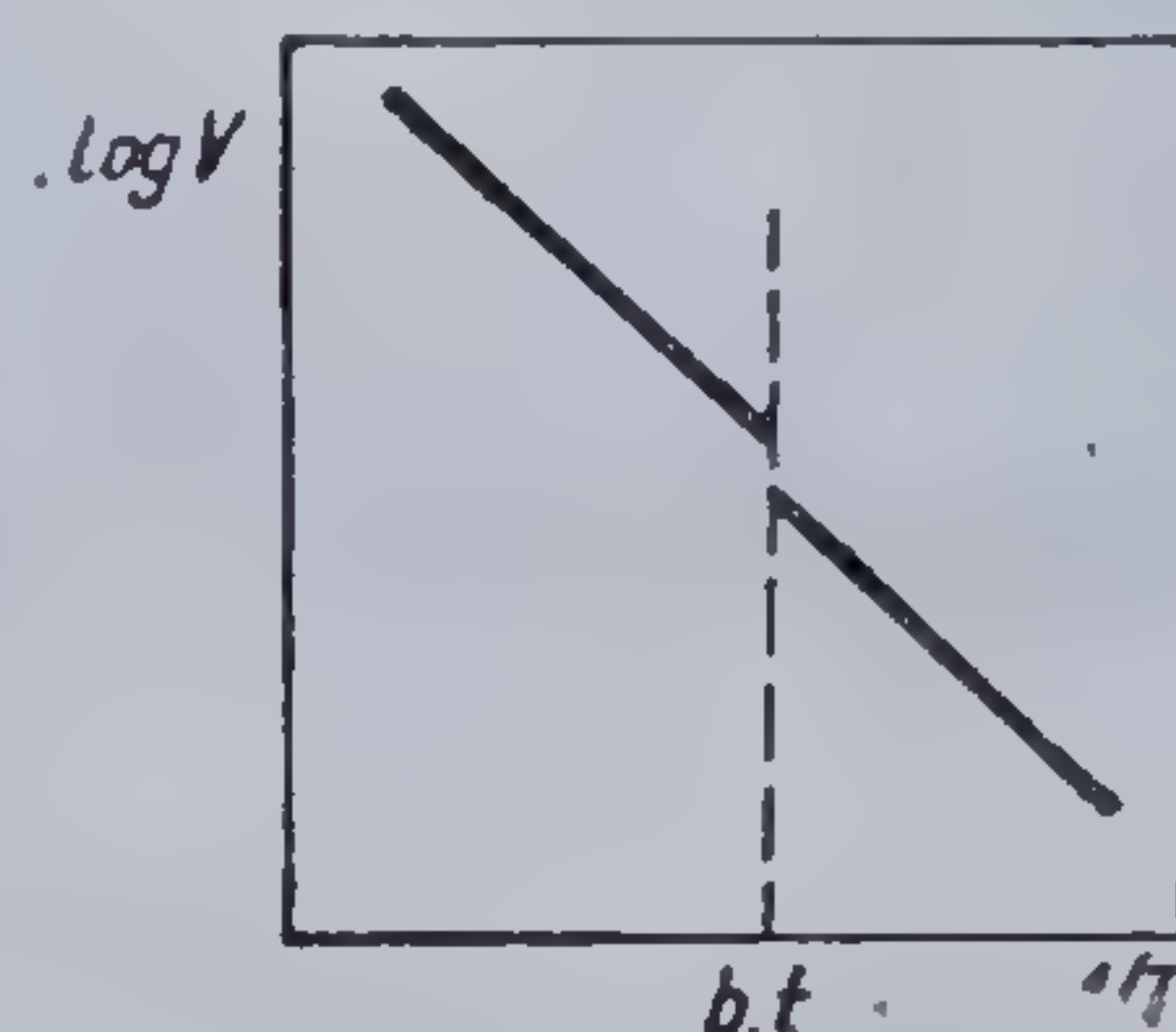


Fig. 145 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare ( $\log v$ ) de  $1/T^{\circ}\text{K}$  la grupa a IV-a de monomeri [952]





Fig. 146 Polimerizarea în fază solidă, prin iradiere, la 0 °C, la o conversie de 0% a carbonatului de viniliden, înregistrată la microscopul polarizant [987]



Fig. 147 Idem la o conversie de 4,6%, 987.



Fig. 148 Polimerizarea în fază solidă, prin iradiere la 0 °C la o conversie de 24% a carbonatului de viniliden, înregistrată la microscopul polarizant [987]

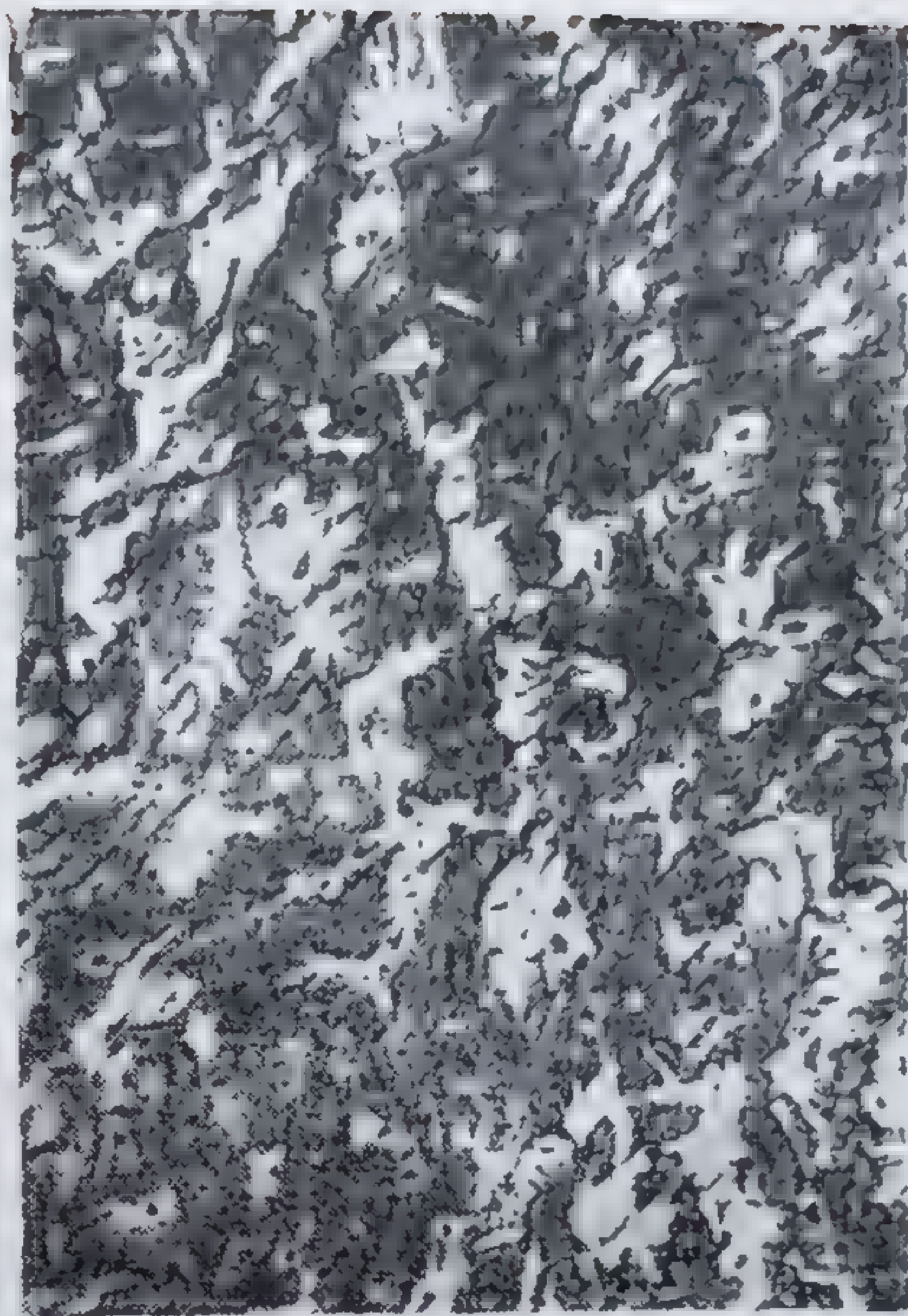


Fig. 149 Idem la o conversie de 50% [987]



punctului de topire al monomerului pe măsura desfășurării procesului. Curba 3 arată clar că formarea polimerului frânează scăderea punctului de topire al monomerului. În rețeaua cristalină grupa nitro nu-și poate exercita probabil acțiunea de inhibare, favorizând polimerizarea după o cinetică liniară a monomerului.

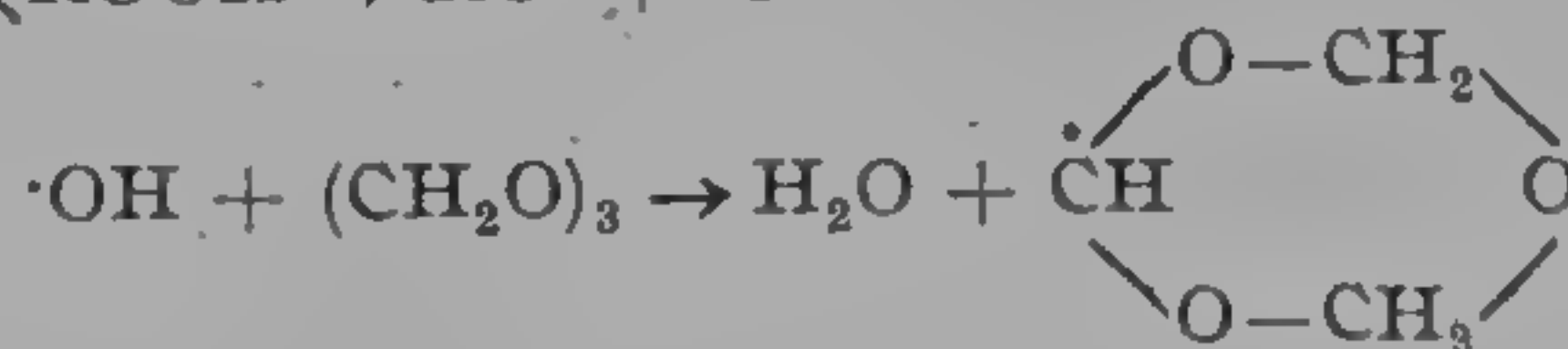
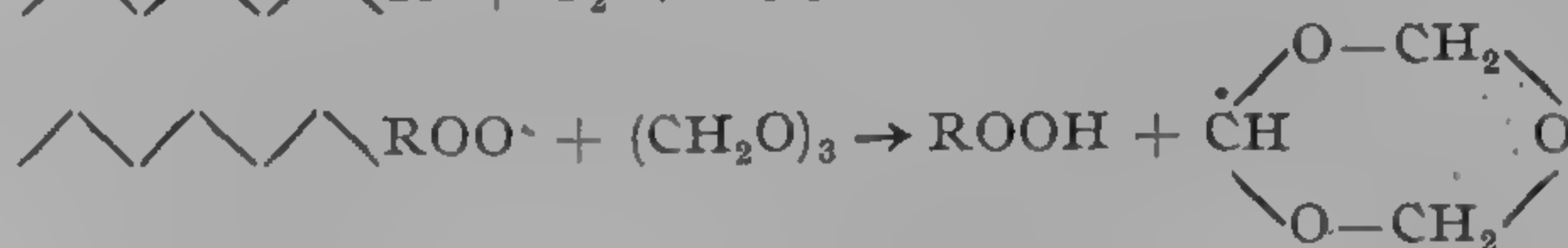
### 2.8.3.1. Post-efectul polimerizării în fază solidă

*Post-efectul* sau *post-polimerizarea* reprezintă continuarea reacției și după întreruperea iradierii, deci formării centrelor de inițiere.

În funcție de comportarea lor în timpul polimerizării și post-efectului, monomerii iradiați în fază solidă, pot fi grupați după cum urmează [902]:

1) Monomeri care polimerizează în timpul iradierii și prezintă post-efectul după încălzire, începând de la o anumită temperatură pînă la punctul de topire al monomerului. Din această categorie fac parte acrilamida, nitrilul acrilic, aldehida formică.

Numeroși autori sînt de părere că indiferent de mecanismul polimerizării prin iradiere în fază solidă, post-efectul are la bază procese radicalice [918, 972, 973, 985]. De asemenea se subliniază sensibilitatea acestui proces la acțiunea oxigenului. V. A. K a r g h i n presupune, în cazul trioxanului dezvoltarea reacției conform schemei:



[2-918]

S. O k a m u r a subliniază diferențele mari existente între energiile de activare ale polimerizării prin iradiere în fază solidă (5 Kcal/mol) și ale post-efectului în prezența oxigenului (40 Kcal/mol), explicîndu-le prin deosebiri între mecanismele de reacție ce caracterizează cele două faze [919, 920]. R. B e n s s a n s o n, crede că centrii inițiatori ai celor două reacții sînt de proveniență diferită și anume: cele care propagă polimerizarea sînt

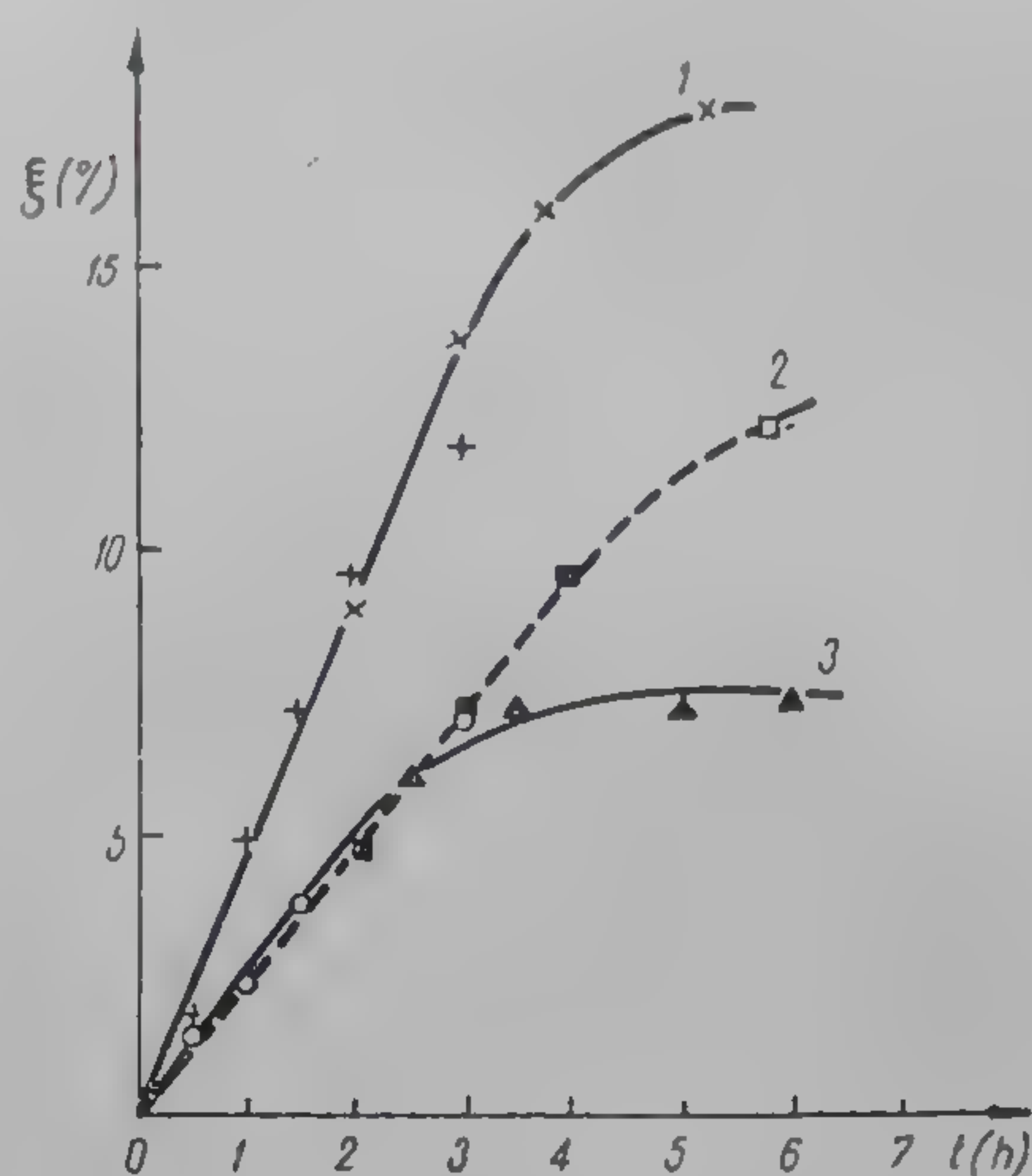


Fig. 150 Curbele cinetice ale polimerizării în fază solidă a p-nitrobenzoatului de vinil, la o iradiere cu o doză de  $100 \cdot 10^4 \text{ rad/h}$ : 1-55°C; 2-20°C; 3-71°C [952]



generate de molecule excitate conținând surplusuri energetice ridicate, în timp ce promotorii post-efectului derivă din molecule slab excitate, capabile să reacționeze numai în jurul temperaturii de schimb a fazei, când mobilitatea particulelor este mult crescută [974]. Alți autori preconizează pentru ambele reacții mecanisme ionice [944].

2) A doua grupă de monomeri se caracterizează prin faptul că nu polimerizează în timpul iradierii, iar prin încălzirea substanței, se manifestă doar post-efectul. Se include în această categorie aldehida formică și după unii autori și metacrilatul de metil [989].

3) În sfârșit, unii monomeri polimerizează numai în timpul iradierii și nu prezintă post-efect. Singurul cu o comportare clară în acest sens este acetatul de vinil.

Polimerizarea în fază solidă este unul dintre cele mai noi și de perspectivă domenii, mai ales datorită proprietăților excepționale ale compușilor macromoleculari astfel sintetizați. Mecanismul său încă nu poate fi considerat elucidat. Numeroase date susțin calea radicalică, mai fundamentate par cele ce încearcă demonstrarea caracterului ionic sau mixt. Nu este exclus însă, ca în funcție de natura chimică și mai ales structura fizică a monomerului, de condițiile concrete de lucru, reacția să poată evolua în mai multe direcții. Desigur, acumularea de noi date experimentale, discuția și interpretarea lor critică vor contura cu claritate posibilitățile polimerizării în fază solidă, care în viitor să se dezvolte ca un proces de polimerizare în fază omogenă, independent, guvernat de legi proprii la proporții comparabile cu ale proceselor omogene în fază lichidă și în concurență cu acestea.

## Bibliografie

- [1] W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 51, 2548, 1929; Chem. Rev. 8, 353, 1931; *Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances* H. Mark și G. S. Whitby, Wiley, Intersci N.Y. 1940.
- [2] P. J. Flory *Principles of Polymer chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953
- [3] J. K. Stille *Introduction to Polymer chemistry* Wiley, N. Y. 1962, citat în [4]
- [4] A. Ravve *Organic chemistry of macromolecules. An introductory textbook*. (Edward Arnold Publishers) London 1967. Marcel Dekker, Inc. N.Y.
- [5] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague J. Am. Chem. Soc. 82, 2337, 1960
- [6] L. A. Auspos, L. A. R. Hall, J. K. Hubbard, W. Kirk Jr., J. R. Schaefgen, S. B. Speck J. Polym. Sci. 15, 9, 1955
- [7] J. R. Schaefgen J. Polym. Sci. 15, 203, 1955
- [8] L. A. Auspos, C. W. Burnam, L. A. R. Hill, J. K. Hubbard, W. Kirk, J. R. Schaefgen, S. B. Speck J. Polym. Sci. 15, 19, 1955



- [9] J. W. Breitenbach, K. Hamann, W. Kern, O. Kratky, H. Kroe-  
pelin, H. Kuhn, F. Patat, E. F. F. H. Müller, A. Münster, E. F. Rich-  
ter, G. V. Schulz, R. Signer, H. A. Stuart, R. Wieweg *Makromol.*  
*Chem.* XXXVIII, 1, 1960
- [10] T. Kagiya, M. Izu *J. Res. Inst. Catalysis, Hokaido Univ.* 16, 1, 155, 1968
- [11] T. Kagiya, M. Izu, K. Fukui *Bull. of Chem. Soc. Japan* 40, 5, 1045, 1967
- [12] G. Champetier, L. Monnerie *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Masson  
et C<sup>ie</sup> Edit. Paris, 1969
- [13] K. O. Driscoll, T. Yonezawa *Rev. Macromol. Chem.* 1, 1, 1966
- [14] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman *J. Polym. Sci.* 3, 866, 1948
- [15] M. J. S Dewar *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3341, 1952
- [16] K. Fukui, T. Yonezawa, K. Morokuma, *J. Polym. Sci.* 49, 11, 1961
- [17] K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui *J.*  
*Polym. Sci.* 20, 537, 1956
- [18] K. Hayashi, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui *J. J., Polym. Sci. A*  
1, 1405 1963
- [19] S. Okamura, K. Katagiri, T. Yonezawa, *Polym. Sci.*  
42, 535, 1960
- [20] T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui  
*J. Polym. Sci.* 14, 312, 1954
- [21] T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, S. Okamura, K. Fu-  
kui *Kobunshi Kagaku* 14, 46, 1957 citat în [13]
- [22] K. E. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura *J. Polym. Sci A* 3,  
2215, 1965
- [23] K. F. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura *Makromol. Chem.*  
1, 17, 1966
- [24] V. A. Kabanov *Polimerizația himiceski aktivirovannih i organizovannih monomeroov*,  
în: *Kinetika i mehanizm obrazovania i prevrascenia makromolekul.* Izd. Nauka, Moskva,  
1968, 25
- [25] V. A. Karghin, V. A. Kabanov *D.A.N. SSSR*, 167, 124, 1966
- [26] M. Szwarc *Adv. in Polym. Sci.* 4, 1, 1965
- [27] C. H. Bamford, H. Block *Polyaminoacids, Polypeptides, and Proteins*. Univ.  
Wisconsin Press, 1961, 65
- [28] M. Guldman, E. Peghion *Vysokomol. Soedin, A* 9, 247, 1967
- [29] O. Wichterle, Z. Sebenda, D. Kralicek *Himia i tehn. polimerov* 7, 39,  
1961
- [30] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, K. V. Aliev, E. F. Razdorski *DAN*,  
*SSSR*, 160, 604, 1965
- [31] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, V. A. Karghin *Vysokomol. Soedin* 10 A,  
1618, 1968
- [32] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Karghina, T. I. Patrikeeva *J.*  
*Polym. Sci.* 16 C, 1079, 1967
- [33] K. V. Aliev *Kand. Dissertația, M. INHS im. A.V. Topcieva, AN, SSSR*, 1966,  
citat în [24]
- [34] V. A. Kabanov *Doktorskaia Disertația M. INHS im. A.V. Topcieva, AN, SSSR*,  
1966, citat în [24]



- [35] V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Karghin J. Polym. Sci. C, 4, 1009, 1964
- [36] V. A. Karghin și colab. Vysokomol. Soedin. 6, 1676, 1814, 1852, 1964
- [37] E. C. Sulghina, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 1942, 1966
- [38] Y. Furukawa, F. Saegusa, N. Mise, A. Kawasaki, Makromol. Chem. 39, 243, 1960
- [39] R. Oda, S. Munemiya Makromol. Chem. 43, 149, 1961
- [40] I. B. Americ, I. I. Constantinov, B. A. Kreutzel Simpozionul Internațional de chimie macromoleculară Tokio—Kioto, 1966 citat în [24]
- [41] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov DAN, SSSR, 141, 389, 1961; J. Polym. Sci., C, 4, 767, 1964; Vysokomol. Soedin. 7, 1787, 1965
- [42] J. F. Brown, D. M. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5671, 1960
- [43] V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, V. A. Karghin DAN, SSSR, 168, 1350, 1966; Vysokomol. Soedin. A 9, 332, 1967
- [44] V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, O. V. Karghina, V. A. Karghin Simpozionul internațional de chimie macromoleculară Tokio—Kyoto 1966
- [45] A. V. Reabov, Iu. D. Semcicov, N. N. Slavnitskaia, V. N. Vahruseva DAN, SSSR, 154, 1135, 1960
- [46] V. P. Zubov, M. B. Lovcinov, V. B. Golubev, V. F. Kulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak, V. A. Karghin Simpozionul internațional de chimie macromoleculară, Tokio—Kyoto, 1966 citat în [24]
- [47] B. L. Erusalimski *Mehanizm formirovania strukturi țepi pri polimerizații în: Kinetika i mehanizm obrazovania i prevrasenia makromolekul* Izd. Nauka, Moskva, 1968, 113
- [48] G. P. Gladîșev *Polimerizația vinilinih monomerov* Izd. Akad. Nauk. Kazahskoi SSR, Alma—Ata, 1964
- [49] G. C. Eastmond *Encycl. Polym. Sci. Technology*. 7, 361, 1967
- [50] J. C. Bevington, T. D. Lewis *Trans. Faraday Soc.* 54, 1340, 1958
- [51] H. M. Frey *Proc. Chem. Soc.* 385, 1959
- [52] C. A. Barson, J. C. Bevington *Tetrahedron* 4, 147, 1958
- [53] J. C. Bevington, J. Toole *J. Polym. Sci.* 28, 413, 1958
- [54] J. C. Bevington, T. Ito *Trans. Faraday Soc.* 64, 545, 1329, 1968
- [55] M. Gomberg *Ber. dtshen. chem. Ges.* 33, 3150, 1900
- [56] C. S. Marvel, J. Dee, J. O. Corner *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1855, 1945
- [57] J. B. Conant, H. W. Sherp *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1941, 1931
- [58] J. B. Conant, B. F. Chow *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3475, 1933
- [59] E. Müller, W. Keidaisch, *Liebigs. Ann. Chem.* 632, 28, 1960
- [60] M. Kinoshita, N. Yoshizumi, M. Imoto *Makromol. Chem.* 127, 185, 1969
- [61] S. C. Dickerman, I. S. Megna, M. M. Skoultki *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2270, 1959
- [62] J. C. Bevington *Radical polymerization*. Academic press, London 1961, 41
- [63] M. Szwarc *J. Polym. Sci.* 16, 367, 1955
- [64] L. J. Joung *J. Polym. Sci.* 54, 411, 1961
- [65] N. Usi *Chem. Rew.* 50, 375, 1952
- [66] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave *Trans. Faraday Soc.* 47, 462, 591, 1951
- [67] C. Coulson *Valentnosti*, Izd. Mir, Moskva, 1965, 290



- [68] F. Burkitt, C. Coulson, H. Longuet-Higgins' *Trans. Faraday Soc.* 47, 553, 1951
- [69] C. Coulson *J. Chem. Soc.* 1433, 1955
- [70] H. S. Bagdazarian *Teoria radikalnoi polimerizatsii*. Izd. Nauka, Moskova, 1966, 260
- [71] M. Levy, M. Szwarc *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1949, 1955
- [72] G. Wheland *J. Am. Chem. Soc.* 62, 900, 1942
- [73] M. V. Bazilevskii *Jurnal teoret. exp. himii* 1, 642, 1963
- [74] M. Dewar *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357, 1952
- [75] M. Smoluchowski *Z. Phys. Chem.* 92, 129, 1917
- [76] H. Rosman, R. M. Noyes *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1410, 1958
- [77] E. T. Denisov *Uspehi himii* 38, 1, 62, 1970
- [78] P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2551, 1963
- [79] R. F. Fessenden *J. Phys. Chem.* 68, 1508, 1964
- [80] L. M. Dorfman, I. A. Taub *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2370, 1963
- [81] R. D. Burkhardt *J. Am. Chem. Soc.* 90, 273, 1968
- [82] D. J. Carlson, K. U. Ingold *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1055, 1968
- [83] I. A. Taub, L. M. Dorfman *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4053, 1962
- [84] W. A. Seddon, A. O. Allen *J. Phys. Chem.* 71, 1914, 1967
- [85] Chin-Hua S. Wu, G. S. Hammond, J. M. Wright *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5386, 1960
- [86] G. Czapski, B. H. Bielski *J. Phys. Chem.* 67, 2180, 1963
- [87] R. J. Gritter, R. J. Albers, *J. Org. Chem.* 29, 728, 1964
- [88] H. S. Blanchard *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4548, 1959
- [89] J. R. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3935, 1965
- [90] G. A. Russel *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3871, 1957
- [91] J. A. Howard, K. U. Ingold *Canad. J. Chem.* 43, 2737, 1965; *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1096, 1968
- [92] P. A. Ivancenko, V. V. Haritonov, E. T. Denisov *Vysokomol. Soedin. A* 11, 1622, 1969
- [93] R. L. Mc. Carthy, A. Mac Lachlan *Trans. Faraday Soc.* 57, 1107, 1961
- [94] R. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5557, 1956
- [95] H. Melville, J. Robb, R. T. Tutton *Disc. Faraday Soc.* 10, 154, 1951; 14, 150, 1953
- [96] G. Burnett, H. Melville *Chem. Rev.* 54, 225, 1954
- [97] R. I. Milintinskaia, H. S. Bagdazarian, E. A. Izrailevici *Jurnal fiziceskoi himii* 31, 1019, 1957
- [98] D. Hey, G. Williams *Disc. Faraday Soc.* 14, 216, 1953
- [99] E. Farenhorst, E. Kooyman *Nature*, 175, 598, 1955
- [100] E. Kooyman, E. Farenhorst *Trans. Faraday Soc.* 49, 58, 1963
- [101] A. Rembaum, M. Szwarc *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4468, 1955
- [102] A. Henglein, M. Boysen *Makromol. Chem.* 20, 83, 1956
- [103] D. Braun, L. Löfflund, H. Fischer *J. Polym. Sci.* 58, 667, 1962
- [104] D. Braun *J. Polym. Sci. Part. C*, 24, 7, 1968
- [105] D. Braun, W. Neumann, J. Faust *Makromol. Chem.* 85, 143, 1965
- [106] G. P. Gladîşev, K. M. Ghibov *Polimerizatsia pri glubokih stepeniah prevraschenia* Izd. Nauka, Alma-Ata 1968



- [107] Glesston, L. Leydler, G. Eyring *Teoria absolutnih skorosti reakcii*, GNIL, Moskva, 1948
- [108] E. T. Devisov *Izv. A.N. SSSR, OHN*, 53, 1960
- [109] G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus, N. N. Emanuel D.A.N., SSSR, 173, 859, 1967
- [110] G. E. Zaikov, L. M. Andronov, Z. K. Mayzus, N. N. Emanuel D.A.N., SSSR, 174, 127, 1968
- [111] L. M. Andronov, G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus *Jurnal fiziceskoi himii* 41, 1122, 1967
- [112] G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus *Izv. Akad. Nauk. SSSR, SH*, 2265, 1968
- [113] V. S. Pubov, A. L. Buceanceko *Uspehi himii*, 39, 1, 130, 1970
- [114] A. M. Dubinskaia, P. Iu. Butiaghin *Kinetika i Kataliz* 9, 1016, 1968
- [115] P. Iu. Butiaghin *Issledovanie elementarnih procesov pri mekhanohimicheskikh prevrascheniah v polimerakh*. Dokt. dissert. Int. Him. Izd. AN SSSR, Moskva 1967
- [116] S. E. Bressler, E. N. Kazbekov *Uspehi himii*, 26, 720, 1967
- [117] F. Daiton *Trans. Faraday Soc.* 55, 92 a, 1959
- [118] A. M. Dubinskaia, P. Iu. Butiaghin, P. P. Odintsova, A. A. Berlin *Vysokomol. Soedin. B* 9, 108, 1967
- [119] P. Iu. Butiaghin, A. M. Dubinskaia *Vysokomol. Soedin. B* 9, 103, 1967
- [120] N. N. Semenov *O nekotorykh problemakh himicheskoi kinetiki i reakcionnoi sposobnosti*. Izd. AN, SSSR, Moskva 1958, 622
- [121] Z. K. Mayzus, I. P. Skibida, N. M. Emanuel D.A.N. SSSR 131, 880, 1960
- [122] J. C. W. Chien, H. Jabloner *J. Polym. Sci. A I*, 6, 393, 1968
- [123] J. C. W. Chien, E. J. Wandenberg, H. Jabloner *J. Polym. Sci. A* 1, 6, 381, 1968
- [124] A. V. Tobolski, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu *J. Am. Chem. Soc.* 56, 3925, 1964
- [125] L. A. Tatarenko, V. S. Pudov *Vysokomol. Soedin. B* 10, 287, 1968
- [126] K. D. Rice, U. F. Sadjer *Sovremennie problemy fiziceskoi organicheskoi himii*, Mir, Moskva, 1967, 498
- [127] V. A. Palm *Osnovy kolicestvennoi teorii organicheskikh reaktsii* Izd. Himia, Moskva, 1967
- [128] T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark *Sopolimerizatsia* Izd. Inostr. Lit. Moskva 1953, 114
- [129] G. H. Williams *Uspehi stereohimii*, Goshimizdat Moskva, 1961, 478
- [130] Iu. L. Spirin *Uspehi himii* 38, 7, 1201, 1969
- [131] M. Evans, J. Gergely, E. Seaman *J. Polym. Sci.* 3, 886, 1948
- [132] M. Evans *Disc. Faraday. Soc.* 2, 271, 1947
- [133] T. R. H. Eyring *J. Chem. Phys.* 8, 433, 1940
- [134] H. Pritchard, J. Pyke, A. Trotman-Dickenson *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2629, 1955
- [135] G. Pritchard, H. Pritchard, H. Schiff, A. Trotman-Dickenson *Trans. Faraday. Soc.* 52, 849, 1956
- [136] L. Pauling *Priroda himicheskoi sveazi*, Goshimizdat Moskva-Leningrad, 1947, 55
- [137] A. V. Chernobai, L. I. Dmitrievskaia, J. S. Turachianț, P. Ia. Deleatițkaia *Vysokomol. Soedin.* 7, 1221, 1965
- [138] A. V. Chernobai, J. S. Turachianț, R. Iu. Deleatițkaia *Vysokomol. Soedin.* 8, 997, 1966
- [139] M. Imoto, M. Kinoshita, N. Nishigaki *Makromol. Chem.* 86, 217, 1965



- [140] A. V. Cernobai, J. S. Turachianț, R. I. Deleatițkaia Vysokomol. Soedin. A 9, 664, 1967
- [141] A. V. Cernobai, H. M. Gracev, J. S. Turachianț, R. I. Deleatițkaia Vysokomol. Soedin. A 9, 1470, 1967
- [142] A. V. Cernobai Vysokomol. Soedin. A 10, 1716, 1968
- [143] R. W. Lenz *Organic chemistry of Synthetic High Polymer*. Intersci. Publish. Div J. Willey. Sons New-York London-Sydney
- [144] A. V. Cernobai IUPAC International Symposium on macromolec. Chem. Org. by Hungarian Acad. of Sci. Kinetics and mechanism of polyreactions V. III. Akad. Kiadó Budapest, 1969
- [145] F. M. Lewis, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 1533, 1948
- [146] A. R. Bader, R. P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 79, 5621, 1957
- [147] J. W. Breitenbach, Ch. Srna Pure Appl. Chem. 4, 245, 1962
- [148] M. Rätzsch, J. Zschach Plaste und Kautsch. 15, 1, 12, 1968
- [149] D. Braun, H. T. Heimes Angew. Makromol. Chem. 3, 45, 122, 1968
- [150] S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 69, 1057, 1947
- [151] B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Strocupe, W. H. Watanek J. Am. Chem. Soc. 81, 1007, 1959
- [152] J. W. L. Fordham, G. H. Mc Cain, L. E. Alexander J. Polym. Sci. 39, 335, 1959
- [153] G. E. Ham *Vinyl. Polym.* vol. I, partea I-a New-York, Marcel Dekker Inc
- [154] W. I. Benngough, R.N.G. Norrish Proc. Roy. Soc. (London) A 216, 515, 1953
- [155] T. G. Fox, S. Gratch Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 367, 1953
- [156] G. E. Ham J. Polym. Sci. 21, 337, 1956
- [157] T. Nakata, T. Otsu, M. Imoto J. Polym. Sci. A 3, 3383, 1965. J. macromol. chem. 1, 553, 563, 1966
- [158] J. Furukawa, T. Tsuruta, s.a. Kogyo. Kagaku Zasshi 61, 48, 1362, 1958
- [159] C. H. Bamford s.a. Trans. Faraday Soc. 59, 118, 540, 548, 1963 ibid 60, 751, 1432, 1964, ibid. 61, 1459, 1965, ibid. 62 688, 2531, 2544, 1966
- [160] G. H. Olivé și S. Olivé Makromol. Chem. 88, 117, 1965
- [161] R. E. Reinhardt s.a. J. Am. Chem. Soc. 84, 4145, 1962
- [162] E. M. Kostning s.a. Angew. Chem. 77, 313, 1964. C. H. Bamford s.a. Chem. Ind. (London) 1627, 1965
- [163] C. H. Bamford Pure and Appl. Chem. 3-4, 333, 1967
- [164] W. G. Brown Makromol. Chem. 128, 130, 1969
- [165] R. F. Müller Makromol. Chem. 79, 128, 1964
- [166] F. R. Mayo Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints 2, 2, 65, 1961
- [167] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 90, 1289, 1968
- [168] R. M. Dodson, A. G. Zielka J. Org. Chem 32, 28, 1967
- [169] W. G. Brown J. Am. Chem. Soc. 90, 1916, 1968
- [170] P. Weiss Pure and Appl. Chem. 15, 3/4, 587, 1967
- [171] M. Yamamoto, G. Oster J. Polym. Sci. Part A-1, 4, 1683, 1966
- [172] D. H. Johnson, A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 74, 938, 1952
- [173] B. Baysal, A. V. Tobolsky J. Polym. Sci., 8, 529, 1952



- [174] S. S. Medvedev J. Chim. Phys. 52, 677, 1955  
[175] H. W. Melville Proc. Roy. Soc. A 167, 99, 1938  
[176] W. E. Mochel, J. L. Crandall, J. H. Peterson J. Am. Chem. Soc. 77, 494, 1955  
[177] G. K. Oster, G. Oster, G. Prati J. Am. Chem. Soc. 79, 595, 1957  
[178] T. J. Mao, R. J. Eldred Am. Chem. Soc. Polym. Preprints 6, 1, 267, 1965  
[179] M. G. Evans, M. Santappa, N. Uri J. Polym. Sci. 7, 243, 1951  
[180] Cr. Simionescu, D. Feldman, A. Liga Plaste und Kautschuk 13, 1, 1, 32, 1966  
[181] A. A. Hiltz, E. G. Lendrat Pat. U.S.A. 2 880 152, 1959, 2 880 153, 1959, c.a. 53,127 48b, 1959  
[182] J. C. Curiacose, M. C. Marcham J. Phys. Chem. 65, 2232, 1961  
[183] A. A. Kachow, V. A. Ihruborich *Modifikatsia Svoistv Polimerov i polimernih materialov* 27, 1965  
[184] H. S. Bagdazarian, V. A. Krongauz, N. S. Kardas D.A.N. SSSR, 144, 101, 1962  
[185] H. S. Bagdazarian, Z. A. Sinițina D. A. N., SSSR, 147, 1396, 1962  
[186] R. I. Miliutinskaia, H. S. Bagdazarian J. fiziceskoi himii, 38, 776, 1964  
[187] H. S. Bagdazarian *Elementarnie protesi himii visokih energii*. Izd. Nauka 1965, 160  
[188] A. Prévot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousen, Y. Landber, M. Magat Disc. Faraday Soc. 12, 98, 130, 1952  
[189] T. S. Nikitina, H. S. Bagdazarian, *Sb. rabot po radiationnoi himii* Moskva, Izd. A. N. SSSR 1955, 183  
[190] V. A. Krongauz, H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 32, 1863, 1958  
[191] W. Seitzer, V. A. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 77, 2687, 1955  
[192] R. Hardy, P. Albu Makromol. Chem. 42, 33, 1960  
[193] M. J. Bowden, J. H. O' Donell, R. D. Sothman Makromol. Chem. 122, 186, 1969  
[194] S. N. Ganz, A. P. Melnik, V. D. Parhomenko *Plazma v himiceskoi tehnologii* Kiev, 1969, 8  
[195] A. R. Denaro, P. A. Ovens, C. Crawshaw European Polymer Journal 4, 93, 1968.  
[196] J. Morris, A. Charlesby European Polymer Journal 2, 177, 1966  
[197] M. Stuart Nature 6, 59, 1963  
[198] T. William, M. W. Hayes Nature 209, 769, 1966  
[199] A. W. Tickner Canad. J. Chem. 38, 87, 1961  
[200] J. D. Callister, E. R. Thornton Nature, 206, 504, 1965  
[201] W. Strohmeier, H. Grubel Z. Naturforsch. 206, 11, 1965  
[202] G. Mignonac, R. M' Quél, H. Lecouls Bull. Soc. Chim. 2161, 1966  
[203] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Denes Celluloze Chem. a Tehn. 3; 165, 1969  
[204] G. Boehonwer, T. Hoekstara, H. I. Waterman, J. B. Westerdijk J. Am. Chem. Soc. 37, 373, 1960  
[205] M. C. Akutin, N. J. Parlaskevici, L. I. Meneș, I. I. Kogan, V. V. Rubinstein, V. V. Kotrelev Pat. URSS 127 392 (39 C, 30)  
[206] Idem Plast Massi 6, 1, 1960  
[207] Iasuo Kiichi, Denki Kagaku 28, 268, 1960



- [208] P. M. Hay, J. P. Stevens Abstr. of Papers, 153rd. Meeting A.C.S. Miami Beach, 1967
- [209] Masav Goloda Shinku, Kagaku, 9, 67, 1961
- [210] Von H. J. Kraaijveld, H. J. Waterman Brennstoff Chemie, 43, 1, 1962
- [211] M. W. Ranney, W. F. O'Conor Abstr. of Papers, 153rd Meeting A.C.S. Miami Beach, 1967
- [212] J. K. Stille, C. E. Rix J. Org. Chem. 31, 1591, 1966
- [213] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Deneş, M. Sandulovici, Gh. Popa European Journal of Polymer 5, 427, 1969
- [214] F. Deneş, I. Haiduc, C. Ungurenaşu, Cr. Simionescu Organometalic Chem. 1967
- [215] A. W. Lanbengayer, O. T. Beachley J. Adv. Chem. Ser. 42, 281, 1964
- [216] B. V. Tkachuk, V. V. Breshin, V. M. Klotirkin, N. P. Smeatankina Vysokomol. Soedin. A, 9, 2018, 1967
- [217] A. Bradley, J. P. Hames Journal of the Electrochem. Soc. 110, 15, 1963
- [218] A. Bradley Trans. Faraday Soc. 61, 773, 1965
- [219] H. F. Sterling, R. C. G. Swann Solid-State electronics Pergamon Press vol. 8, 653, 1965
- [220] C. Simionescu, şi a. Certificat de autor 50976, 1967
- [221] S. L. Miller Science, 117, 2351, 1953
- [222] S. L. Miller Biochim. et Biophys. Acta 23, 480, 1957
- [223] S. L. Miller Ann. N. Y. Acad. Sci. 68, 260, 1957
- [224] S. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 77, 2351, 1955
- [225] Lu Hsi-K'un, Ghon Tsu Kang, Wang Ch'iu-Wei, Yang Ch'iu-Kuang, Ku Ti-Jen, Li Way Lang, I Ko Kuch Chi Lu c. a. 54, 4209, 1960
- [226] P. H. Abelson Proc. Nat. Akad. Sci. U.S.A. 53, 1365, 1966
- [227] S. I. Rasool, W. E. McGovern Nature, 212, 1225, 1966
- [228] C. Ponnampereuna, F. Woeller, J. Flores Abstr. of. Papers 153rd. Meeting A.C.S. Miami-Beach I/42, 1967
- [229] C. Ponnampereuna Nature 203, 273, 1964
- [230] J. Oro Nature 197, 862, 1963
- [231] A. I. Oparin *The Origin of Life on the Earth* Third Ed. 1957, A.P.N.Y.
- [232] Cr. Simionescu, Cl. Vasiliu Oprea *Mecanochimie compuşilor macromoleculari*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1967
- [233] H. Denel, R. Gentili Helv. Chim. Acta 39, 1586, 1956
- [234] R. E. Benson, J. E. Castle J. Phys. Chem. 62, 840, 1958
- [235] V. A. Karghin, N. A. Plate Vysokomol. Soedin. 1, 330, 1959
- [236] N. A. Plate, V. V. Prokopenko, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 1, 1713, 1959
- [237] H. Grohn, R. Paudert J. Prakt. Chem. 11, 64, 1960
- [238] H. Grohn, R. Paudert Wiss. Z. der T. H. für Chemie Leuna-Mersburg 3, 203, 1960/61
- [239] H. Grohn, R. Paudert, B. Hoselbarth Plaste und Kautschuk 13, 1, 1966
- [240] J. Kramer *Der metalische Zustand* Springer-Verlag Göttingen, 1950
- [241] J. Kramer Ber. dtshen keram. Ges. 30, 204, 1954
- [242] J. Kramer Acta phys. austriaca 10, 392, 1957
- [243] J. Kramer Z. Physik 133, 629, 1952



- [244] J. Lohff, H. Raether *Naturwiss* 42, 66, 1955  
[245] K. Meyer *Habilitationsschrift*, Berlin, 1964  
[246] V. A. Karghin, N. I. Kabanov, N. I. Rappoport-Moldtsova *Vysokomol. Soedin.* 3, 787, 1961  
[247] A. I. Pristajniuk, S. S. Ivancev *Vysokomol. Soedin. A*, 12, 2, 450, 1970  
[248] C. E. M. Morris, A. G. Ports *Makromol. Chem.* 119, 212, 1968  
[249] W. Vogt, L. Dulong *Makromol. Chem.* 122, 223, 1969  
[250] G. S. Misra, V. B. Mathur *Makromol. Chem.* 105, 164, 1967  
[251] G. S. Misra, V. R. B. Mathur *Makromol. Chem.* 126, 42, 1969  
[252] N. Uri *Chem. rev.* 50, 375, 1952  
[253] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave *Trans. Faraday Soc.* 47, 462, 591, 1951  
[254] J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park *Trans. Faraday Soc.* 42, 155, 1946  
[255] P. Davis, M. G. Evans, W. C. E. Higginson *J. Chem. Soc.* 2563, 1961  
[256] H. Fischer *Z. Naturforsch.* 19 a, 866, 1964  
[257] R. J. Orr, H. L. Williams *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3715, 1955  
[258] J. H. Merz, W. A. Watters *Disc. Faraday Soc.* 2, 179, 1947  
[259] J. W. L. Fordham, H. L. Williams *J. Am. Chem.* 73, 1634, 4855, 1951  
[260] R. J. Orr, H. L. Williams *Canad. J. Chem.* 30, 985, 1952  
[261] R. J. Orr, H. L. Williams *J. Phys. Chem.* 57, 925, 1953  
[262] I. M. Kolthoff, W. Striks, M. Tanaka *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5215, 1955  
[263] P. Davis, G. M. Evans, W. C. E. Higginson *J. Chem. Soc.* 2563, 1951  
[264] I. S. Dainton, A. G. L. James *Trans. Faraday Soc.* 54, 649, 1958  
[265] H. Warson *Makromol. Chem.* 105, 228, 1967  
[266] T. Nakaya, Y. Maki, M. Imoto *Makromol. Chem.* 125, 161, 1969  
[267] C. H. Bamford *European Polymer Journal Suppl.* 1, 1969  
[268] Takayuki Otsu *J. Polym. Sci. Part B*, 5, 8, 697, 1968  
[269] L. I. B. Haines, A. J. Poé *Nature*, 217, 59, 1968  
[270] C. H. Bamford, R. Denyer *Trans. Faraday Soc.* 62, 1567, 1965  
[271] S. Aoki, S. Shirajuji, T. Otsu *Makromol. Chem.* 126, 1, 1969  
[272] C. H. Bamford, W. R. Mattman *Trans. Faraday Soc.* 62, 2823, 1966  
[273] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond *Trans. Faraday Soc.* 61, 1459, 1965  
[274] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond *Trans. Faraday Soc.* 62, 688, 1966  
[275] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond *Z. Naturforsch.* 22 b, 580, 1967  
[276] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, K. Hargreaves *Trans. Faraday Soc.* 64, 1611, 1968  
[277] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, W. R. Mattman *Trans. Faraday Soc.* 60, 1432, 1964  
[278] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, W. R. Mattman *Trans. Faraday Soc.* 61, 506, 1965  
[279] C. H. Bamford, C. A. Finch *Trans. Faraday Soc.* 59, 540, 1962  
[280] C. H. Bamford, K. Hargreaves *Trans. Faraday Soc.* 63, 392, 1967  
[281] C. H. Bamford, K. Hargreaves *Nature* 202, 209, 1966



- [282] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, K. Hargreaves *Trans. Faraday Soc.* 64, 175, 1968
- [283] E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3824, 1962
- [284] E. G. Kasting, H. Waarnmann, H. Rels, C. Herding *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 322, 1965
- [285] C. H. Bamford, D. J. Lind *Chem. Ind.* 1627, 1965
- [286] C. H. Bamford *Pure and Appl. Chem.* 3/4, 333, 1967
- [287] S. B. Golstein, S. D. Stavrova, S. S. Medvedev *Vysokomol. Soedin.* X A, 3, 657, 1968
- [288] P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell Univ. Press, Ithaca NY, 1953
- [289] C. S. Marvel, R. E. Burke, O. Grunmüt *The Chemistry of Large Molecules*, Publish. Inc. N.Y. 1943 Intersci.
- [290] C. S. Marvel, C. L. Levesque; C. S. Marvel, J. H. Sample, M. P. Roy; C. S. Marvel, E. H. Riddle, J. O. Corner; P. J. Flory, R. T. Wall *J. Am. Chem. Soc.* 60, 280, 1938; *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3241, 1939, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 92, 1942; *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1518, 1939; *ibid.* 64, 177, 1942; *J. Am. Chem. Soc.* 62, 803, 1940; *ibid.* 63, 821, 1944; *ibid.* 64, 269, 1942
- [291] C. S. Marvel, C. E. Denoon *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1045, 1938
- [292] P. Flory, F. Leutner *J. Polym. Sci.* 3, 880, 1948; 5, 267, 1950
- [293] C. W. Wilson, E. R. Santee *J. Polym. Sci.* 1, 1305, 1963
- [294] F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglas, J. A. Manson *J. Chem. Phys.* 39, 1199, 1963
- [295] R. J. Abraham, H. W. Melville, D. V. Ovenall, D. H. Whiffen *Trans. Faraday Soc.* 54, 1133, 1958
- [296] D. J. E. Ingram, M. C. R. Simons *J. Chem. Soc.* 277, 1959
- [297] M. C. R. Simons *Trans. Faraday. Soc.* 54, 409, 1959 *J. Chem. Soc.* 277, 1959
- [298] L. H. Piette *NMR and ESR Spectroscopy*, Pergamon Press, London, 1960, 218
- [299] P. Kourim, K. Vacek *Tetrahedron Letters* 1051, 1962
- [300] M. C. R. Simons *J. Chem. Soc.* 1188, 1963
- [301] H. Fischer *Polymer Letters* 2, 529, 1964
- [302] H. Fischer *Z. Naturforsch.* 19 a, 866, 1964
- [303] C. Corvaja, H. Fischer, G. Geacometti *Z. Phys. Chem.* 45, 1, 1965
- [304] H. Fischer, G. Geacometti *Lucr. IUPAC Praga*, 1965
- [305] H. Jashida, B. Rånby *Lucr. IUPAC Praga*, 1965
- [306] C. H. Bamford, A. Bibly, G. E. Eastmond *Lucr. IUPAC, Praga* 1965
- [307] C. H. Bamford, G. E. Eastmond, I. Sakai, *Nature*, 200, 1284, 1963
- [308] J. H. O'Donell, B. Mc. Garvey, H. Moravetz *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2322, 1964
- [309] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo *J. Polym. Sci.* 43, 289, 1960
- [310] G. Natta *Angew. Chem.* 68, 393, 1956
- [311] F. A. Bovey, G. V. D. Thiers *J. Polym. Sci.* 44, 173, 1960
- [312] M. L. Huggins *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1991, 1944
- [313] B. D. Coleman *J. Polym. Sci.* 31, 155, 1958
- [314] F. A. Bovey *J. Polym. Sci.* 46, 59, 1960
- [315] T. G. Fox, H. W. Schneko *Polymer* 3, 575, 1962
- [316] S. Satoh *J. Polym. Sci. A*, 2, 5221, 1964
- [317] R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter *Chem. Ind (London)* 719, 1958



- [318] I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillispie, J. Polym. Sci. 54, 31, 1961  
[319] F. A. Bovey, G. V. D. Tiers Chem. Ind. 1826, 1962  
[320] O. C. Bockman J. Polym. Sci. A, 3, 3399, 1965  
[321] G. V. D. Tiers, F. A. Bovey; W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler J. Polym. Sci. 47, 479, 1960; J. Polym. Sci. 54, 329, 1961  
[322] F. A. Bovey J. Polym. Sci. A, 1, 843, 1963  
[323] F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglas, J. A. Manson J. Chem. Phys. 33, 1199, 1963  
[324] H. Fischer Koll. Z. 206, 131, 1965  
[325] M. Imoto, T. Otsu, J. Harada Makromol. Chem. 65, 180, 1963  
[326] M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi Makromol. Chem. 65, 194, 1963  
[327] N. Grassie *The chemistry of high polymer degradation processes*. Butterworths Publ. Ltd. London 1956  
[328] B. Baysal, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 8, 529, 1952  
[329] C. H. Bamford, A. D. Jenkins Nature, 176, 78, 1955  
[330] C. H. Bamford, A. D. Jenkins Trans. Faraday. Soc. 56, 907, 1960  
[331] P. W. Allen, G. Ayrey, C. G. Moore J. Polym. Sci. 36, 55, 1959  
[332] C. H. Bamford, R. W. Dyson G. G. Eastmond Comunicare la Congresul IUPAC Praga, 1965  
[333] G. M. Burnett *Mechanism of polymer reactions* Intersci. Publish. N.Y. 1954  
[334] A. F. Trotman-Dickenson „*Gaskinetics*” Buterworths Publ. Ltd. London 1955  
[335] P. S. Dikson, A. P. Stefani, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 85, 255, 1963  
[336] J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor J. Polym. Sci. 12, 449, 1954  
[337] G. Ayrey, C. G. Moore J. Polym. Sci. 36, 41, 1959  
[338] G. V. Schulz, G. Henrice-Olivie, S. Olivie Makromol Chem. 37, 88, 1959  
[339] S. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 84, 935, 1962  
[340] S. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 81, 1339, 1959  
[341] A. M. North, G. A. Reed Trans. Faraday. Soc. 57, 859, 1961  
[342] R. D. Burkhart J. Polym. Sci. A, 3, 883, 1965  
[343] A. M. North, E. A. Reed J. Polym. Sci. A, 1, 1311, 1963  
[344] P. Hayden, H. W. Melville J. Polym. Sci. 43, 201, 1960  
[345] M. Grassie, E. Vance Trans. Faraday. Soc. 52, 727, 1956  
[346] T. Manabe, T. Otsumi, S. Okamura J. Polym. Sci. 58, 121, 1962  
[347] A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban, P. Wahl Ric. Sci. Suppl. 25, 73, 1955  
[348] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston Trans. Faraday. Soc. 55, 1451, 1961  
[349] S. Okamura, T. Manabe Polymer 2, 83, 1961  
[350] G. Henrici Olivie, S. Olivie Makromol. Chem. 37, 71, 1960  
[351] A. M. North „*The kinetics of free-radical polymerysation*. Pergamon Press N.Y. 1966  
[352] G. Goldfinger Encycl. of Polym. Sci. and Technology 1967, 7, 644  
[353] S. G. Foord J. Chem. Soc. 48, 1940  
[354] P. D. Barlett, H. Kwart J. Am. Chem. Soc. 72, 105, 1950  
[355] G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer J. Am. Chem. Soc. 77, 3244, 1955  
[356] C. Walling *Free radicals in solution* John Wiley and Sons. Inc. N.Y. 1957, 1964  
[357] F. Tüdös, F. F. Berezhnikh, M. Azori Acta chim. Acad. Sci. Hung. 24, 91, 1960



- [358] F. R. Mayo, M. Strassberger Chem. Ber. 80, 232, 1947  
[359] L. V. Ruban, A. L. Buccacenko, M. B. Neiman Vysokomol. Soedin. A. IX, 7, 1559, 1967  
[360] C. C. Price, D. A. Durham J. Am. Chem. Soc. 65, 757, 1943  
[361] J. L. Kice J. Am. Chem. Soc. 6274, 1954  
[362] J. W. Breitenbach, A. J. Renner Canad. J. Res. B, 28, 507, 1950  
[363] M. S. Kharash, F. Kawahara, W. Nuclenberg J. Org. Chem. 19, 1977, 1954  
[364] S. G. Cohen J. Am. Chem. Soc. 69, 1057, 1947  
[365] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff J. Polym. Sci. 5, 569, 1950  
[366] J. L. Shring, H. N. Alyea J. Am. Chem. Soc. 75, 2917, 1952  
[367] J. C. Bevington, N. A. Ghanen, H. W. Melville Trans. Faraday. Soc. 51, 946, 1955  
[368] F. L. Funt, F. D. Williams J. Polym. Sci. 57, 711, 1962  
[369] J. C. Bevington, N. A. Ghanen H. W. Melville J. Chem. Soc. 2822, 1955  
[370] P. D. Barlett, G. S. Hammond, H. Kwart Discussions Faraday. Soc. 2, 342, 1947  
[371] E. P. Bonsall, L. Valentine, W. H. Melville Trans. Faraday. Soc. 49, 686, 1953  
[372] J. L. Kice J. Polym. Sci. 19, 123, 1956  
[373] A. F. Bickel, W. A. Waters J. Chem. Soc. 1764, 1950  
[374] F. Lopez-Aparicio, W. A. Waters J-Chem. Soc. 4666, 1952  
[375] J. W. Breitenbach, H. Schneider Ber. 76, 1088, 1943  
[376] H. Svers, K. Pilch, H. Rudorfer Z. Phys. Chem. A, 179, 361, 1937  
[377] S. Tsurata, H. Nakamura Nippon Kagaku Zasshi 70, 339, 1949  
[378] B. A. Dolgopias, G. A. Parfenova J. Obsc. himii 27, 3083, 1957  
[379] B. V. Erofeev, S. F. Naumova Sb. rabot Akad. Nauk. belorusk SSSR Inst. Himii 6, 190, 1958  
[380] R. G. Caldwell, J. L. Ihrig J. Am. Chem. Soc. 84, 2878, 1962  
[381] P. D. Barlett, H. Kwart J. Am. Chem. Soc. 74, 3969, 1952  
[382] F. Tüdös, I. Kendi, N. Azori Vysokomol. Soedin. 4, 1262, 1962  
[383] N. Ivamoto, O. Simamura J. Org. Chem. 23, 408, 1958  
[384] J. L. Ihrig, R. K. L. Wang J. Polym. Sci. 33, 457, 1957  
[385] G. S. Hammond, B. P. Barlett J. Polym. Sci. 6, 617, 1950  
[386] F. Tüdös, F. Kende, L. Sumegi Pat. Ungar 150, 550, 1963 c.a. 60, 3121, 1954  
[387] K. Noma, O. Nishiuro, A. Ichiba Kobunshi Kagaku, 10, 231, 1953  
[388] R. V. Subramanian, A. B. Deshpande J. Sci. Ind. Res. (India) B, 20, 73, 1961  
[389] J. L'Orien, F. Gornich J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1955  
[390] S. Fujii, S. Tanaka, S. Sutani J. Polym. Sci. 20, 584, 1956  
[391] C. C. Price J. Am. Chem. Soc. 65, 2390, 1943  
[392] C. C. Price, D. H. Read J. Polym. Sci. 1, 44, 1946  
[393] C. C. Price, *Reactions at Carbon-carbon double bonds*, Intersc. Publish. Inc. N.Y. 1946, 85  
[394] S. G. Cohen J. Polym. Sci. 2, 511, 1947  
[395] R. L. Franck, C. E. Adams J. Am. Chem. Soc. 68, 908, 1946  
[396] J. W. Breitenbach, A. J. Renner Can. J. Res. B, 28, 507, 1950



- [397] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff J. Polym. Sci. 5, 569, 1950
- [398] H. Mark, A. V. Tobolsky *Physical Chem. of high Polym. systems* vol. 2 Intersc. Publish. Inc. N.Y. 1950, 416
- [399] W. P. Norris J. Am. Chem. Soc. 81, 4239, 1959
- [400] I. Kar, B. M. Mandal Makromol. Chem. 127, 195, 1969
- [401] R. M. Haines, W. A. Watters J. Chem. Soc. (London) 4256, 1955
- [402] J. W. Breitenbach, A. Fally Monatsh. 84, 319, 1953
- [403] Z. A. Sinitsina, K. S. Bagdazarian J. fiz. himii 32, 2663, 1958
- [404] F. Tüdös, I. Kende, M. Azori J. Polym. Sci. 53, 17, 1961
- [405] F. Tüdös, I. Kende, M. Azori J. Polym. Sci. A 1, 1353, 1369, 1963
- [406] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff Chem. Res. 42, 491, 1948
- [407] G. Goldfinger, K. F. Lauterbach J. Polym. Sci. 3, 145, 1948
- [408] P. W. Parker J. Polym. Sci. 17, 156, 1955
- [409] J. W. Breitenbach, H. L. Breitenbach Z. Phys. Chem. A, 190, 301, 1942
- [410] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 59, 241, 1937
- [411] J. W. Breitenbach, A. Maschiu Z. Physik. Chem. A 187, 175, 1940
- [412] S. Kamenskaia, S. S. Medvedev Acta. phys. URSS 13, 565, 1940
- [413] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 65, 2324, 1943
- [414] S. S. Medvedev, O. Kositskaia, E. Alexeeva J. fiz. himii 17, 391, 1943
- [415] R. A. Gregy, D. M. Alderman, F. R. Mayo Am. Chem. Soc. 70, 3740, 1948
- [416] R. A. Gregy, R. F. Mayo Discussion Faraday. Soc. 2, 328, 1947
- [417] T. Alfrey Jr, V. Hardy J. Polym. Sci. 3, 505, 1948
- [418] D. H. Johnson, A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 74, 938, 1952
- [419] J. L. O'Brien, F. Gornick J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1953
- [420] S. R. Palit, S. K. Das Proc. Roy. Soc. A 226, 82, 1954
- [421] J. C. Bevington, T. D. Lewis Polymer 1, 1, 1962
- [422] W. Cooper J. Chem. Soc. 2408, 1952
- [423] Z. Laita J. Polym. Sci. 38, 247, 1959
- [424] R. N. Haward, W. Simpson Trans. Faraday. Soc. 46, 204, 1951
- [425] T. Ferrington, A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816, 1945
- [426] P. D. Barlett, A. Altschul J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816, 1945
- [427] P. Hart, G. Smets J. Polym. Sci. 5, 55, 1950
- [428] M. J. Roedel J. Am. Chem. Soc. 75, 6110, 1953
- [429] H. W. Melville, P. R. Sewell Makromol. Chem. 32, 139, 1959
- [430] C. Walling J. Pellon J. Am. Chem. Soc. 79, 4776, 1957
- [431] N. G. Gaylord J. Polym. Sci. 22, 71, 1956
- [432] F. M. Lewis, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 76, 457, 1954
- [433] M. S. Karasch, C. H. Fuchs J. Org. Chem. 13, 97, 1948
- [434] M. S. Karasch, M. Sage J. Org. Chem. 14, 537, 1949
- [435] H. Taylor, A. Vernon J. Am. Chem. Soc. 52, 4708, 1930
- [436] N. N. Semenov *Tepnie Reakcii* ONTI, Goshimizdat, 1934
- [437] G. Schulz, E. Huseman Z. phys. Chem. 34 B, 127, 1936; 39 B, 246, 1938
- [438] S. N. Kamenskaia, S. S. Medvedev Jurnal fiz. himii 14, 922, 1940
- [439] H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 18, 294, 1944
- [440] S. Forrd J. Chem. Soc. 48, 1940
- [411] G. Goldfinger, I. Skeist, H. Mark J. Phys. Chem. 47, 678, 1943
- [442] H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 20, 1415, 1946



- [443] Z. A. Rogovin, L. A. Tapleakina Jurnal Prikl. himii 20, 845, 1947
- [444] G. Schulz, H. Harborth Makromol. Chem. 1, 106, 1947
- [445] R. Norish, R. Schmith, Nature, 150, 336, 1942
- [446] S. S. Medvedev, O. M. Korițkaia, E. N. Alexeeva Jurnal fiz. himii 17, 391, 1943
- [447] L. M. Lindin, A. D. Abkin, S. S. Medvedev Jurnal fiz. himii. 21, 1269, 1947
- [448] E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally, Makromol. Chem. 1, 169, 1948
- [449] A. Jenkins, D. Aubrey Encycl. Polym. Sci. Technol. 8, 84-96, 1968
- [450] C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon „Kinetics of vinyl Polymerizations by radical Mechanism” Butterworth Co Ltd London, 1958
- [451] I. Mureșan Chimia macromoleculelor. Ed. didactică și pedagogică București 1967, 42
- [452] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston Proc. Roy. Soc. (London) Seria A, 239, 214, 1957
- [453] E. Collins, F. S. Dainton, D. R. Smith, C. J. Trudell, S. Tazuke Disc. Faraday. Soc. 29, 188, 1960
- [454] M. Matsumoto, M. Maedo J. Polym. Sci. 17, 438, 1955
- [455] G. Gee, H. W. Melville Trans. Faraday. Soc. 40, 240, 1940
- [456] A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 80, 5927, 1958
- [457] A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman, H. N. Freidlander J. Am. Chem. Soc. 82, 1277, 1960 J. Polym. Sci. 58, 455, 1962
- [458] K. F. O'Driscoll, S. A. Mc. Ardle J. Polym. Sci. 40, 557, 1959
- [459] C. Chachoty, M. Magat, L. T. Minossian J. Polym. Sci. 48, 139, 1960
- [460] M. S. Maraus, W. A. Addy J. Appl. Polym. Sci. 9, 3661, 1965
- [461] W. I. Bengough, H. W. Melville Proc. Roy. Soc (London) A, 225, 330, 1954 Ibid. 230, 429, 1955
- [462] N. Grassie, W. H. Melville Proc. Roy. Soc. (London) A, 207, 285, 1951
- [463] C. M. Burrell, T. G. Mayury, W. H. Melville Proc. Roy. Soc. (London) A, 205, 309, 1951 Ibid. A, 205, 323, 496, 1951
- [464] G. M. Burnett Trans. Faraday. Soc. 46, 772, 1950
- [465] W. A. Noyes, A. P. Leighton The Photochemistry of Gases. Reinhold Publishing Corp N.Y. 1941
- [466] G. P. Gladîșev Polimerizația vinilnih monomerov Izd. Akad. Nauk Kazahs SSSR, Alma-Ata 1964
- [467] M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Belvilacqua, E. J. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 2, 497, 1949
- [468] W. G. Burns, F. S. Dainton Trans. Faraday. Soc. 46, 411, 1950
- [469] C. H. Bamford, M. Y. Dewar Nature, 158, 380, 1946; Proc. Roy. Soc. A, 192, 309, 1948
- [470] C. H. Bamford, M. J. S. Dewar Proc. Roy. Soc (London) A, 197, 356, 1949
- [471] P. F. Onyon Trans. Faraday Soc. 51, 400, 1955
- [472] G. Schulz, G. Sing J. Prakt. Chem. 161, 161, 1943
- [473] W. V. Smith, R. H. Ewart J. Chem. Phys. 16, 592, 1948
- [474] A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman J. Am. Chem. Soc. 82, 1277, 1960
- [475] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 59, 241, 1937



- [476] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 73, 1700, 1951
- [477] H. Melville, L. Valentine Trans. Faraday. Soc. 46, 210, 1950
- [478] S. Fujii Bull. Chem. Soc. Japan 27, 216, 1954
- [479] H. Myama Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 711, 715, 720, 1956
- [480] A. Nicholson, R. Norrish 27, 216, 1954
- [481] K. Heberzeiter, G. Sorge Z. Phys. Chem. (BRD) 13, 158, 1957
- [482] C. H. Bamford, M. Dewar Proc. Roy. Soc. 197, 356, 1949
- [483] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 497, 1949
- [484] W. Dixon, R. O. Norman Nature, 196, 891, 1962
- [485] M. Mackay, H. Melville Trans. Faraday. Soc. 45, 323, 1949
- [486] B. Chinmavanadam, H. Melville Trans. Faraday. Soc. 50, 73, 1954
- [487] W. Bengough, H. Melville Proc. Roy. Soc. 249 A, 455, 1959
- [448] G. Burnett, H. Melville Proc. Roy. Soc. 189, 456, 1947
- [489] G. Dixon-Lewis Proc. Roy. Soc. 198, 510, 1949
- [490] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 2610, 1949
- [491] H. Kwart, H. Broadbent, B. Barlett J. Am. Chem. Soc. 72, 1060, 1950
- [492] W. Bengough, H. Melville Proc. Roy. Soc. 230, 429, 1955
- [493] H. Miyama Bull. Chem. Soc. Japan 30, 10, 1957
- [494] C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnston Proc. Roy. Soc. 241, 364, 1957
- [495] J. Ulbricht Int. Symp. on macromolecular Chem. Praga, 1965, preprint 396
- [496] W. Bengough, R. Thomson Trans. Faraday Soc. 61, 1735, 1965
- [497] W. Bengough Proc. Roy. Soc. 260, 205, 1961
- [498] A. F. Revzin, H. S. Bagdazarian J. fiz. Himii 37, 1020, 1964
- [499] F. Dainton, W. Sisley Trans. Faraday. Soc. 53, 499, 1957
- [500] T. Suen, Yun Jen, J. Lockwood J. Polymer Sci. 31, 481, 1958
- [501] F. Dainton, W. Sisley Trans. Faraday. Soc. 59, 1369, 1963
- [502] A. North, A. Scallion Polymer, 5, 447, 1964
- [503] B. Vollmert *Grundniss der makromolekularen Chemie*. Springer Verlag, Berlin Göttingen, Heidelberg, 1962
- [504] R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 3740, 1948
- [505] J. L. O'Brien, F. Gornick J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1955
- [506] J. C. Bevington *Radical polymerization*. Academic Press. Inc. N.Y. 1961
- [507] W. H. Stockmaier, L. H. Pables J. Am. Chem. Soc. 75, 3530, 1953
- [508] W. V. Schulz Chem. Ber. 80, 232, 1947
- [509] B. A. Dolgoplosk, D. S. Korotkina, G. A. Parfenova, B. L. Erusalimskii, E. B. Milovskaia *Voprosi himiceskoi kinetiki, katalisa i reakcionnoi sposbnosti* Izd. A.N. SSSR 1955, 303
- [510] M. Kubin, L. Zikmund Collection of Czechoslovak chemical communication 32, 1, 535, 1967
- [511] G. Goldfinger, S. Skeist, H. Mark J. Phys. Chem. 47, 578, 1943
- [512] G. V. Schulz, M. Strassberger Chem. Ber. 80, 232, 1947
- [513] H. W. Melville, W. F. Watson Trans. Faraday. Soc. 44, 886, 1948
- [514] E. Hunter *Teoria polimerizarii etenei prin mecanism radicalic si cinetica reactiei la*



- presiune ridicată în: Polietilen i drugie poliolefini. Ed. Mir., 1964*
- [515] G. Tamman, A. Pape Z. Anorg. Chem. 200, 113, 1931
- [516] F. M. Merrett, G. R. W. Norrish Proc. Roy. Soc. (London) A, 206, 309, 1951
- [517] A. E. Nicholson, G. R. W. Norrish Discussion Faraday. Soc. 22, 97, 104, 1956
- [518] A. C. Toobey, K. E. Weale Trans. Faraday. Soc. 58, 2439, 1962
- [519] J. C. Kilroe, K. E. Weale J. Chem. Soc. 3849, 1960
- [520] A. H. Ewald Trans. Faraday. Soc. 55, 792, 1959
- [521] A. C. Toobey, K. E. Weale Trans. Faraday. Soc. 38, 2446, 1962
- [522] C. Walling, J. Pellon J. Am. Chem. Soc. 79, 4776, 1957
- [523] H. W. Mc. Crommick J. Polym. Sci. 25, 488, 1957
- [524] K. E. Weale Quart. Rev. 16, 267, 1962
- [525] P. P. Kobeko J. Fiz. Himii 24, 345, 1950
- [526] R. D. Snow, F. E. Frey Ind. Eng. Chem. 30, 176, 1938
- [527] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Phys. Chem. B, 51, 75, 1942
- [528] F. S. Dainton, P. A. Small, K. J. Ivin Quart. Rev. 12, 61, 1958 Trans. Faraday. Soc. 49, 441, 1953
- [529] G. Gee, H. W. Melville E. F. G. Harrington, A. Robertson Trans. Faraday. Soc. 40, 240, 1944 Trans. Faraday. Soc. 38, 492, 1942
- [530] C. H. Bamford Polymer 6, 63, 1965
- [531] G. Gladîşev, K. Ghibov *Polimerizația pri glubokih stepenia prevrascenia i metodî issledovania. Izd. Nauka Kazahskoî SSSR, Alma-Ata 1968*
- [532] S. S. Ivanov, A. I. Priseajniuk, V. V. Konovalenko *Osobennosti radikalnih reakcij na glubokih stadijah polimerizații pri zavisimosti ot prirodî inițiatora în: Kinetics and Mechanism of Polireactions vol. III. IUPAC International Symposium on Macromolecular chemistry Hung. Acad. of Sci. Budapest, 1969, 51*
- [533] R. Norrish, E. Brookman Proc. Roy. Soc. 171, 147, 1939
- [534] R. Norrish, R. Smith Nature, 150, 336, 1942
- [535] R. Houwink, A. J. Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe Akademische Verlagsgesellschaft Geest-Portig, Leipzig 1962*
- [536] G. V. Schulz, E. Huseman Z. Phys. Chem. B 36, 184, 1937
- [537] G. V. Schulz, H. Staudinger Z. phys. Chem. B 39, 205, 1938
- [538] G. V. Schulz, A. Dinglinger, E. Huseman Z. Phys. Chem. 45, 105, 1939
- [539] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Electrochem. 43, 749, 1941
- [540] E. Tromsdorff Colloquium of High Polymer, Freiburg, 1944
- [541] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally Makromol. Chem. 1, 169, 1948
- [542] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Phys. Chem. B 50, 305, 1941
- [543] S. S. Medvedev, O. Karițkaia, E. Alexeeva J. Fiz. himii 17, 391, 1943
- [544] G. M. Burnett, L. O. Loan Collect. Chem. Common. 22 Spec. issue 133, Discuss. 188, 1957
- [545] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 154, 1962
- [546] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 171, 1962
- [547] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 177, 1962
- [548] I. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 81, 1339, 1959
- [549] A. M. North, G. A. Reed J. Polymer Sci. A 1, 1311, 1963
- [550] Yollinge *Svobodnie radicali v rastvorah. Izd. Inostr. Lit. Moskva, 1960*



- [551] L. M. Pirkov, S. I. Frenkel *Uspehi himii* 32, 305, 1963
- [552] O. L. Weehler *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 57, 4, 360, 1933
- [553] G. Henrici-Olivie, S. Olivie *Z. Elektrochem.* 23, 207, 1953
- [554] G. V. Schulz, G. Henrici, S. Olivie *Z. Elektrochem.* 60, 296, 1956
- [555] S. V. Lebedev *Jizni i trudi ONTI, Himteoret.*, 1938
- [556] W. Carothers, A. Williams, A. Collins, J. Kirby *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4214, 1931
- [557] A. D. Abkin, S. S. Medvedev *J. Fiz. Him.* 13, 705, 1939
- [558] J. Breitenbach, H. Preusler, H. Karlinger *Monatsh. Chem.* 80, 150, 1949
- [559] J. Breitenbach, H. Frank *Monatsh. Chem.* 78, 293, 1948  
J. Breitenbach, A. Fally *Monatsh. Chem.* 82, 1118, 1951  
M. Staudinger, E. Huseman *Ber.* 688, 1618, 1935
- [560] G. Miller, R. Alumbaugh, R. Brotteston *J. Polymer Sci.* 9, 453, 1952
- [561] W. Graham, C. Winkler *Canad. J. research* 26, 564, 1948
- [562] P. S. Somtarovici, S. S. Medvedev *J. Fiz. Himii* 23, 1426, 1949
- [563] A. N. Pravednikov, S. S. Medvedev *DAN, SSSR*, 109, 579, 1956
- [564] W. I. Bengough, R. G. W. Norrish *Nature (London)* 163, 235, 1949
- [565] E. Jenkel, H. Eckmans, B. Rumbach, J. W. Breitenbach, A. Schneider, *Monatsh. Chem.* 80, 429, 1949
- [566] E. J. Arlman, W. M. Wagner *J. Polymer Sci.* 9, 581, 1952
- [566] C. H. Bamford, A. D. Jenkins *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 216, 515, 1953
- [567] G. M. Burnett, W. W. Wright *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 221, 28, 1954
- [568] C. H. Bamford, A. D. Jenkins *J. Polymer Sci.* 20, 405, 1956
- [569] C. H. Bamford, A. D. Jenkins *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 228, 220, 1965
- [570] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, M. C. R. Simons, M. G. Townsend *J. Polymer Sci.* 34, 181, 1959
- [571] C. H. Bamford, D. J. E. Ingrams, A. D. Jenkins, M. C. R. Simons *Nature (London)* 175, 894, 1955
- [572] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston *Trans. Faraday. Soc.* 55, 418, 1959
- [573] C. H. Bamford, A. D. Jenkins *J. Chim. Phys.* 56, 798, 1959
- [574] W. M. Thomas, J. J. Pellon *J. Polymer Sci.* 13, 329, 1954
- [575] R. G. W. Norrish, R. R. Smith *Nature (London)* 150, 366, 1942
- [576] T. White, R. N. Haword *J. Chem. Soc.* 25, 1943
- [577] J. Abere, G. Goldfinger, H. Vaidus, H. F. Mark *J. Phys. Chem.* 49, 11, 1945
- [578] A. Chapiro *J. Chim. Phys.* 47, 747, 764, 1950
- [579] G. G. Odian, A. Rossi, E. N. Trachtenberg *J. Polymer Sci.* 42, 575, 1960
- [580] H. Gunesch, I. A. Schneider *Makromol. Chem.* 125, 213, 1969
- [581] H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher *Makromol. Chem.* 78, 37, 1964
- [582] H. Hopff, H. Lüssi, P. Gerspacher *Makromol. Chem.* 78, 24, 1964
- [583] H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer *Makromol. Chem.* 82, 175, 1965
- [584] H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer *Makromol. Chem.* 82, 184, 1965
- [585] H. Hopff, H. Lüssi, E. Hammer *Makromol. Chem.* 84, 286, 1965



- [586] S. S. Medvedev *Emulsionnaia polimerizatsiia* in: *Kinetika i mekhanizm obrazovaniia i prevrascheniia makromolekul*. Izd. Nauka, Moskva, 1968, 5
- [587] A. Ravve *Organic chemistry of macromolecules* London 1967
- [588] W. D. Harkins J. Am. Chem. Soc. 69, 1428, 1947
- [589] W. D. Harkins J. Polymers Sci. 5, 217, 1950
- [590] A. I. Jurjenko J. Org. Himii 16, 1171, 1946
- [591] A. I. Jurjenko, S. M. Mint DAN, SSSR, 47, 103, 1945
- [592] A. I. Jurjenko, M. Kolecikova DAN, SSSR, 47, 348, 1945
- [593] A. I. Jurjenko, R. V. Kucer Kol. J. 13, 227, 1951; 14, 219, 1952; 18, 555, 1956
- [594] A. I. Jurjenko, V. P. Guseakov Kol. J. 14, 140, 414, 1952; 16, 72, 1954
- [595] W. V. Smith, R. H. Ewart J. Chem. Phys. 16, 592, 1948
- [596] R. N. Haward J. Polymer Sci. 4, 273, 1949
- [597] R. G. R. Bacon Trans. Faraday. Soc. 42, 169, 1946
- [598] W. Alberts, J. Th. Overbeek J. Colloid. Sci. 14, 501, 1959
- [599] B. M. E. van der Hoff Adv. in Chem. Ser. N 34, 6, 1962
- [600] H. Gerrens Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 741, 1963
- [601] W. H. Stockmayer J. Polymer Sci. 24, 314, 1957
- [602] S. S. Medvedev Coll. Czechoslov. Chem. Common. 22, 160 1957
- [603] S. S. Medvedev, P. M. Homikovski, A. P. Seinker *Problemy Fiz. himii*, Moskva, Goshimizd. 1958, 5
- [604] J. W. Breitenbach, K. Kuchner, H. M. Tarnowiecki Makromol. Chem. 112, 297, 1968
- [605] A. I. Jurjenko, N. Ia. Ivanova, V. D. Enaliev DAN, SSSR, 123, 324, 1958  
A. I. Jurjenko, V. A. Vil'samkii DAN, SSSR, 148, 1145, 1963
- [606] A. I. Jurjenko, S. S. Ivancev Koll. J. 22, 120, 1960; 23, 706, 1961
- [607] G. L. Melkonean, E. L. Sakarean, A. A. Saghinian, A. M. Zarefean *O strukture topohimiceskikh i kineticeskikh osobennosteah mišell i sloev emulgatora* in: *Kinetics and Mechanism of Polyreactions* vol. III Preprints IUPAC Intern. Symp. on macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, 431
- [608] G. L. Melkonean *O zakonomernosteah emulsiionnoi polimerizatsii* in: *Kinetics and Mechanism of Polyreactions Vol. III* Preprints IUPAC Intern. Symp. on macromol Chem. Budapest 1969, 435
- [609] J. T. O'Toole J. Appl. Polymer Sci. 9, 1291, 1965
- [610] J. G. Brodnyan, E. Cohn-Ginsberg, T. h. Kohen, J. Polymer Sci. A 3, 2392, 1965
- [611] K. Kuchner Makromol. Chem. 114, 70, 1968
- [612] J. W. Breitenbach, H. Edelhauser Makromol. Chem. 44-46, 196, 1961
- [613] D. Hummel Angew. Chem. 75, 330, 1963
- [614] J. Bakker Philips. Res. Rep. 7, 344, 1952
- [615] L. Horner, E. Schwenk Ann. 566, 69, 1950
- [616] S. D. Stavrova, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 5, 1574, 1963; 7, 717, 725, 1965
- [617] S. N. Trebišina, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin 7, 1968, 1965; 8, 532, 1966



- [618] S. N. Trebitina, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev DAN, SSSR, 166, 381, 1966
- [619] D. French J. Polymer Sci. 32, 395, 1957
- [620] A. G. Parts, D. F. Moore J. Oil and Colour Chem. Assoc. 45, 9, 1962
- [621] I. A. Griškova, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 6, 1880, 1964; Koll. J. 26, 168, 1964
- [622] V. V. Dudukin, N. K. Nazar, I. A. Griškova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 9, B, 188, 1967; DAN, SSSR, 172, 1125, 1967
- [623] F. S. Dainton Nature (London) 160 268, 1947
- [624] F. S. Dainton J. Phys. Colloid. Chem. 52, 490, 1948
- [625] W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall Chem. Ind. (London) 1274, 1957
- [626] R. Worrall, S. H. Pinner J. Polymer Sci. 34, 229, 1959
- [627] E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis J. Phys. Chem. 63, 909, 1959
- [628] S. Okamura, T. Higashimura, S. Futami Isotopes Radiation (Tokyo) 1, 216, 1958
- [629] A. Chapiro, V. Stannet J. Chim. Phys. 56, 830, 1959
- [630] A. D. Abkins, A. P. Sheinker, M. K. Iakovleva, L. P. Mezhisova J. Polymer Sci. 53, 39, 1961
- [631] S. H. Pinner in: P. A. Plesch, *Chem. of cationic polym.* Pergamon Press Inc. N.Y. 1963
- [632] Y. Amagi, A. Chapiro J. Chim. Phys. 59, 337, 1962
- [633] Y. Tabata, H. Sobue, A. Hara Kogyo Kagaku Zasshi 65, 735, 1962
- [634] S. Okamura, S. Futami Intern. J. Appl. Rad. Isotopes 8, 4, 6, 1960
- [635] S. Okamura Izotope Rad. (Tokyo), 3, 417, 1960
- [636] W. J. Burlant, D. H. Green J. Polymer Sci. 31, 227, 1958
- [637] M. Magat Makromol. Chem. 35, 159, 1959
- [638] G. E. Ham *Encyclopedia of Polym. Sci. and Technology* vol. 4, 1966, 169
- [639] O. Leuchs Pure and Applied Chemistry 16, 4, 591, 1968
- [640] Dostal Monatsh. 69, 424, 1936
- [641] F. T. Wall J. Am. Chem. Soc. 63, 1862, 1941
- [642] F. R. Mayo, F. Lewis J. Am. Chem. Soc. 66, 1594, 1944
- [643] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 12, 205, 1944
- [644] F. T. Wall J. Am. Chem. Soc. 66, 2050, 1944
- [645] R. F. Mayo Himia i tehn. polimerov 5, 3, 1967
- [646] K. J. Ivin Trans. Faraday Soc. 51, 1273, 1955
- [647] A. R. Mathieson J. Chem. Soc. (London) 2778, 1960
- [648] C. Walling J. Polymer Sci. 16, 315, 1955
- [649] F. R. Mayo, C. Walling Chem. Rev. 46, 191, 1950
- [650] W. G. Barb J. Polymer Sci. 11, 117, 1953
- [651] G. E. Ham J. Polymer Sci. 14, 87, 1954
- [652] G. E. Ham J. Polymer Sci. 24, 349, 1957
- [653] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 80, 2465, 1958
- [654] M. Fineman, S. D. Ross J. Polymer Sci. 5, 259, 1950
- [655] M. Abkin, S. S. Medvedev J. Fiz. Him. XXI, 11, 1269, 1947
- [656] C. Walling, E. R. Briggs J. Am. Chem. Soc. 67, 1774, 1945



- [657] T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark *Copolymerization*. Intersci. Publish. N.Y. London, 1952
- [658] G. E. Ham *Copolymerization* Intersci. Publish. N.Y., 1964
- [659] A. I. Ezrielev, E. L. Brohina, E. S. Roskin *Vysokomol. Soedin. A* 11, 8, 1670, 1969
- [660] I. Skeist *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1781, 1945
- [661] E. Merz, T. Alfrey, Jr. G. Goldfinger *J. Polymer Sci.* 1, 75, 1946
- [662] R. G. Fordyce, G. E. Ham *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1186, 1951
- [663] W. G. Barb *J. Polymer Sci.* 11, 117, 1953
- [664] H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson *J. Polymer Sci.* 2, 229, 1947
- [665] C. Walling *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1930, 1949
- [666] S. Russo, S. Munari *La Chimica e l'Industria* 51, 2, 133, 1969
- [667] E. J. Arlman *J. Polymer Sci.* 17, 375, 1955
- [668] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto *J. Polymer Sci.* 32, 445, 1958
- [669] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto *J. Polymer Sci.* 37, 533, 1959
- [670] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 57, 1962
- [671] E. P. Bonsall, L. Valentine, H. W. Melville *J. Polymer Sci.* 7, 39, 1951
- [672] E. P. Bonsall, L. Valentine, H. W. Melville *Trans. Faraday Soc.* 48, 763, 1952
- [673] H. W. Melville, L. Valentine *Proc. Roy. Soc. A* 200, 358, 1950
- [674] J. H. Bradbury, H. W. Melville *Proc. Roy. Soc. A* 222, 456, 1954
- [675] G. M. Burnett, H. R. Gersmann *J. Polymer Sci.* 28, 655, 1958
- [676] P. E. M. Allen, R. Patrick *Makromol. Chem.* 47, 154, 1961
- [677] J. N. Atherton, A. M. North *Trans. Faraday Soc.* 58, 2049, 1962
- [678] A. M. North *Polymer* 4, 134, 1963
- [679] A. M. North, D. Postlethwaite *Polymer* 5, 237, 1964
- [680] A. M. North, D. Postlethwaite *Trans. Faraday Soc.* 62, 2843, 1966
- [681] K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A. Hussar *J. Polymer Sci. A* 1, 2159, 1967
- [682] S. W. Benson, A. M. North *J. Am. Chem. Soc.* 84, 935, 1962
- [683] J. Hughes, A. M. North *Trans. Faraday Soc.* 62, 1866, 1966
- [684] G. E. Ham *J. Polymer Sci.* 14, 87, 1954
- [685] G. E. Ham *J. Polymer Sci.* 24, 349, 1957
- [686] S. Russo, S. Munari *J. Polymer Sci. B* 5, 827, 1967
- [687] J. P. Vantlook, A. V. Tobolsky *J. Polymer Sci.* 33, 429, 1958
- [688] S. Russo, S. Munari *J. Macromol. Sci. Chem. A* 2, 7, 1321, 1968
- [689] U. Bianchi *J. Polymer Sci. A* 2, 1970
- [690] K. F. O'Driscoll *in La chimica e l'Industria*, 51, 2, 125, 1969, citat [38]
- [691] H. T. Cullinan Jr. *IEC Fundamentals* 5, 281, 1966
- [692] K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A. Husar *J. Polymer Sci. A* 1, 5, 2159, 1967
- [693] G. E. Ham *J. Polymer Sci.* 45, 177, 1960
- [694] G. Goldfinger, T. Kane *J. Polymer Sci.* 3, 462, 1948
- [695] J. Harwood *J. Polymer Sci. B* 2, 6, 601, 1964
- [696] E. J. Cantow *Ber. Bunsen Ges. phys. Chem.* 70, 3, 257, 1966
- [697] B. D. Coleman *J. Polymer Sci.* 31, 155, 1958
- [698] A. Miyake, R. Chujo *J. Polymer Sci.* 46, 163, 1960
- [699] R. L. Miller, L. E. Nielsen *J. Polymer Sci.* 46, 303, 1960



- [700] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero  
Chim. Ind. (Milano) 42, 125, 132, 1960
- [701] F. P. Price J. Chem. Phys. 36, 209, 1962
- [702] L. Peller J. Chem. Phys. 36, 2976, 1962
- [703] B. D. Coleman, T. G. Fox J. Polymer Sci. A 1, 3183, 1963
- [704] S. Ygarashi Polymer Letters 1, 359, 1963
- [705] W. Ring Polymer Letters, 1, 323, 1963
- [706] M. L. Miller *The Structure of Polymers*. N.Y. Reinhold. Publ. Co. 1966
- [707] C. Tosi Makromol. Chem. 108, 307, 1967
- [708] G. Markert Makromol. Chem. 103, 109, 1967
- [709] G. Markert Makromol. Chem. 109, 112, 1967
- [710] F. Kollensky, G. Markert Makromol. Chem. 121, 117, 1967
- [711] G. Markert Makromol. Chem. 126, 166, 1969
- [712] P. Wittmer Makromol. Chem. 103, 188, 1967
- [713] U. Johnsen, K. Kolbe Makromol. Chem. 116, 173, 1968
- [714] T. Alfrey Jr., G. Goldfinger J. Chem. Phys. 12, 322, 1944
- [715] R. G. Fordyce, E. C. Chapin J. Am. Chem. Soc. 69, 581, 1947
- [716] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 14, 115, 1946
- [717] C. Walling, D. Seymour, K. Wolfstirn J. Am. Chem. Soc. 70, 1544, 1948
- [718] A. Valvassori, G. Sartori Adv. Polymer Sci. 5, 28, 1967
- [719] C. Walling, E. R. Briggs J. Am. Chem. Soc. 67, 1774, 1945
- [720] T. Alfrey, J. r., C. C. Price J. Polymer Sci. 2, 101, 1947
- [721] R. G. Fordyce E. C. Chapin, G. E. Ham J. Am. Chem. Soc. 70, 2489, 1948
- [722] A. Valvassori, G. Sartori Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere A, 96, 107, 1962
- [723] A. Valvassori, G. Sartori, Chim. Ind. (Milan) 44, 1091, 1962
- [724] G. Crespi, G. A. Valvassori, G. Sartori in: *Copolymerization* Ed. G. E. Ham, N. Y. Intersci, 1964, 295
- [725] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 2735, 1964
- [726] S. L. Agarwal, F. A. Long J. Polymer Sci. 11, 127, 1953
- [727] K. Takemoto, G. Kikuchi, M. Imoto Chem. High Polymers (Tokyo) 23, 459, 1966
- [728] G. E. Ham, J. Polymer Sci. A 2, 4169, 1964
- [729] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 4181, 1964
- [730] R. R. Mayo J. Polymer Sci. A 2, 4207, 1964
- [731] T. J. van der Hanw Polymer Letters 3, 715, 1965
- [732] F. R. Mayo J. Polymer Sci. A 2, 4207, 1964
- [733] G. E. Ham J. Macromol. Chem. 1, 403, 1966
- [734] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 14, 115, 1946
- [735] C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn J. Am. Chem. Soc. 70, 1544, 1948
- [736] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 4191, 1964
- [737] J. Skeist J. Am. Chem. Soc. 68, 1781, 1946
- [738] J. A. Seiner J. Polymer Sci. A 3, 2401, 1965
- [739] J. A. Seiner Polymer Letters 2, 985, 1964
- [740] R. J. Slocombe J. Polymer Sci. 29, 9, 1957
- [741] A. I. Tarasov, V. A. Tskhai, S. S. Spaski Vysokomol. Soedin. 2, 1601, 1960
- [742] A. I. Tarasov, V. A. Tskai, S. S. Spaski Vysokomol. Soedin. 3, 14, 1961



- [743] G. E. Ham J. Makromol. Chem. 1, 93, 1966  
[744] D. G. L. James, D. Macallum Proc. Chem. Soc. 259, 1961  
[745] F. R. Mayo J. Chem. Educ. 36, 4, 157, 1959  
[746] M. G. Evans Dissc. Faraday Soc. 2, 271, 1947  
[747] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman J. Polymer Sci. 3, 866, 1948  
[748] P. D. Barlett, K. Nozaki J. Am. Chem. Soc. 68, 1495, 1946  
[749] C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 1537, 1948  
[750] C. C. Price J. Polymer Sci. 1, 83, 1946; Dissc. Faraday. Soc. 2, 304, 1947; J. Polymer Sci. 3, 772, 1948  
[751] M. Miyama, S. Fujimoto J. Polymer Sci. 54, 532, 1961  
[752] T. C. Schwan, C. C. Price J. Polymer Sci. 40, 457, 1959  
[753] M. Charton, A. J. Capato J. Polymer Sci. A 2, 1321, 1964  
[754] L. Hammett *Phys. Org. Chem.* Mc. Graw. Hill, N.Y. 1940  
[755] C. C. Price J. Polymer Sci. 3, 772, 1948  
[756] L. J. Joung J. Polymer Sci. 54, 411, 1961  
[757] L. A. Wall J. Polymer Sci. 2, 542, 1947  
[758] N. Fuhrman, R. B. Mesrobian J. Am. Chem. Soc. 76, 3281, 1954  
[759] K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukai J. Polymer Sci. 14, 312, 1954; 20, 537, 1956  
[760] T. Fueno, T. Tsuruta, Y. Furukawa J. Polymer Sci. 40, 511, 1959  
[761] G. S. Levinson J. Polymer Sci. 60, 43, 1962  
[762] N. Kawaba, T. Tsuruta, J. Furukawa Makromol. Chem. 51, 70, 1962  
[763] H. Lüssi Makromol. Chem. 103, 62, 1967  
[764] F. S. Dainton, K. J. Ivin Quart. rev. 12, 61, 1958  
[765] E. M. Fettes, F. O. Dawis *Polyethers*. Part. III. N.G. Gaylord Intersci. Publ. N.Y. 1962, 225  
[766] J. H. Baxendale, G. W. Madaras J. Polymer Sci. 19, 171, 1956  
[767] H. Staudinger, W. Heuer Ber. 67, 1164, 1935  
[768] G. M. Butler, F. L. Ingley J. Am. Chem. Soc. 73, 894, 1951  
[769] G. M. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc. 79, 3128, 1957  
[770] Y. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 7, 1958  
[771] G. B. Butler, *Encycl. of Polym. Sci.* Vol. 4, 1966, 569  
[772] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3083, 1941  
[773] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3091, 1941  
[774] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3096, 1941  
[775] P. J. Flory J. Phys. Chem. 46, 132, 1942  
[776] W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 11, 45, 1943  
[777] W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 12, 125, 1944  
[778] C. Walling J. Am. Chem. Soc. 67, 441, 1945  
[779] W. H. Stockmayer, L. L. Weil *Advancing Fronts In Chem.* Reinhold N.Y. 1945  
[780] W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie J. Polymer Sci. 10, 489, 1953  
[781] T. Holt, W. Simpson Proc. Soc. A, 238, 154, 1956  
[782] W. Simpson, T. Holt J. Polymer Sci. 18, 335, 1955  
[783] R. N. Haward J. Polymer Sci. 14, 535, 1954  
[784] M. Gordon J. Chem. Phys. 22, 610, 1954  
[785] M. Gordon, R. J. Rol J. Polymer Sci. 21, 27, 1956



- [786] M. Gordon, R. J. Roel J. Polymer Sci. 21, 31, 1956  
[787] M. Gordon, R. J. Roel J. Polymer Sci. 21, 57, 1956  
[788] M. Gordon, R. J. Roel J. Polymer Sci. 21, 75, 1956  
[789] H. Jacobson, W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 18, 1600, 1950  
[790] F. E. Harris J. Chem. Phys. 23, 1518, 1955  
[791] R. W. Kilb J. Chem. Phys. 62, 969, 1958  
[792] F. P. Price, J. H. Gibbs, B. H. Zimm J. Phys. Chem. 62, 972, 1958  
[793] F. P. Price, J. Phys. Chem. 62, 977, 1958  
[794] B. H. Zimm, F. P. Price, J. P. Bianchi J. Phys. Chem. 62, 979, 1958  
[795] G. B. Butler, R. L. Bunch J. Am. Chem. Soc. 71, 3120, 1949  
[796] G. B. Butler, R. L. Goette J. Am. Chem. Soc. 74, 1939, 1952  
[797] G. B. Butler, R. L. Goette J. Am. Chem. Soc. 76, 2418, 1954  
[798] G. B. Butler, A. Grawshaw, W. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 80, 3615, 1958  
[799] C. S. Marvel, R. D. Vest J. Am. Chem. Soc. 79, 5771, 1957  
[800] C. S. Marvel, R. D. Vest J. Am. Chem. Soc. 81, 984, 1959  
[801] A. Crawshaw, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 80, 5464, 1958  
[802] J. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 15, 1958  
[803] J. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 7, 1958  
[804] W. E. Gibbs, J. T. Murray J. Polymer Sci. 58, 1211, 1962  
[805] C. S. Marvel, W. E. Garrison J. Am. Chem. Soc. 81, 4737, 1959  
[806] C. S. Marvel, E. J. Gall J. Org. Chem. 25, 1784, 1960  
[807] N. D. Field J. Org. Chem. 25, 1006, 1960  
[808] K. D. Berlin, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 82, 2712, 1960  
[809] G. B. Butler, D. L. Skinner *Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research* WADC Dayton, Ohio May, 1959  
[810] S. G. Matsoian, M. G. Avetian J. Obs. Himii 30, 697, 1960  
[811] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Koskanian Vysokomol. Soedin. 2, 314, 1960  
[812] S. G. Matsoian, M. A. Eliazian, E. Ts. Gevorkian Vysokomol. Soedin. 4, 1515, 1962  
[813] S. G. Matsoian, M. G. Voskanian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR Ser. Techn. Nauk. 16, 151, 1963  
[814] S. G. Matsoian, L. M. Akopian Vysokomol. Soedin. 3, 1311, 1961  
[815] S. G. Matsoian, L. M. Akopian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR Ser. Techn. Nauk. 16, 51, 1963  
[816] S. G. Matsoian, G. M. Pogosian, A. A. Saakian Vysokomol. Soedin. 3, 1963, 1961  
[817] S. G. Matsoian, A. A. Saakian Vysokomol. Soedin. 3, 1317, 1961  
[818] S. G. Matsoian, G. M. Voskanian, A. A. Saakian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk 16, 455, 1963  
[819] S. G. Matsoian, N. M. Morilan, A. A. Saakian Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Techn. Nauk. 15, 405, 1962  
[820] S. G. Matsoian, N. M. Morilan, Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk. 16, 347, 1963  
[821] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Vysokomol. Soedin. 6, 945, 1964



- [822] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Izv. Akad. Nauk, Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk. 17, 319, 1964
- [823] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk, 17, 329, 1964
- [824] S. G. Matsoian, M. G. Avetian J. Obsc. Himii 30, 2431, 1960
- [825] M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 130, 243, 1969
- [826] M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 130, 252, 1969
- [827] M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 131, 237, 1970
- [828] D. S. Trifan, J. J. Hoglen J. Am. Chem. Soc. 83 2021, 1961
- [829] S. G. Matsoian, G. M. Pogolian, M. A. Eliazian Vysokomol. Soedin. 5, 777, 1963
- [830] W. E. Gibbs J. Polymer Sci. A 2, 4815, 1964
- [831] G. Smets, M. Deval, P. Hons J. Polymer Sci. A 2, 4825, 1964
- [832] J. Roovers, G. Smets Makromol. Chem., 60, 89, 1963
- [833] J. Mercier, G. Smets J. Polymer Sci. 57, 763, 1962
- [834] J. A. Price Patent S.U.A. 2, 871, 229, 1959
- [835] W. H. Schuller, J. A. Price, S. T. Moore, W. M. Thomas J. Chem. Eng. 4, 273, 1959
- [836] W. S. Friedlander, Paper 29, Am. Chem. Soc. Div. Org. Chem. Mett. San Francisco, 1958, 18 N
- [837] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 3, 1140, 1961
- [838] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 4, 882, 1962
- [839] S. G. Matsoian, M. G. Voskanian, A. A. Cislakian Vysokomol. Soedin. 5, 1035, 1963
- [840] J. C. H. Hwa, J. Miller J. Polymer Sci. 55, 197, 1961
- [841] J. K. Stille, D. W. Thomson J. Polymer Sci. 62, 556, 1962
- [842] G. B. Butler, Abstr. Papers Am. Chem. Soc. Meet San Francisco April 1958, p 6 R.
- [843] A. H. Frazer, P. O'Neil Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Preprints. 4, 1, 21, 1963
- [844] W. E. Gibbs, R. M. Mc. Henry J. Polymer Sci. A 2, 5277, 1964
- [845] J. N. Koral, E. M. Smolin J. Polymer Sci. A 1, 2831, 1963
- [846] I. A. Arbuzova, E. N. Efremova Vysokomol. Soedin. 1, 455, 1959
- [847] B. K. C. Skim, H. S. Makovski, Z. W. Wilshinski Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Preprints. 4, 1, 43, 1963
- [848] L. E. Ball, H. J. Harwood Paper 39 th Meet. Am. Chem. Soc. St. Louis Missouri March 1961. Polymer Preprints. 2, 1, 59, 1961. Dissert. Abstr. 22, 1404, 1961, 61-4105. c.a. 6846, h, 1962
- [849] G. B. Butler, M. L. Miles Paper 45, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet. Atlantic City N.Y. Sept. 1962. Polym. Preprints 3, 2, 288, 1962
- [850] P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas J. Org. Chem. 26, 4658, 1961
- [851] R. Reichen, C. S. Marvel, R. Z. Greenely J. Polymer Sci. A 1, 2935, 1963
- [852] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 3, 562, 1961.



- [853] T. Otsu, J. E. Mulvaney C. S. Marvel J. Polymer Sci. 46, 546, 1960  
[854] W. De Winter, C. S. Marvel, A. Abdulkarim J. Polymer Sci. A 1, 3261, 1963  
[855] W. L. Miller, W. B. Black Paper 51, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet. Atlantic City, N.Y. Sept. 1962  
[856] R. G. Beamon Patent S.U.A. 3.048.566, 1962  
[857] W. W. Moyer, D. A. Grev J. Polymer Sci. B, 29, 1963  
[858] C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf J. Polymer Sci. 62, S 1, 1962  
[859] R. C. Schulz, W. Kern Makromol. Chem. 58, 204, 1962  
[860] C. Aso, I. Aito Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1426, 1962; c.a. 57, 13967 d, 1962  
[861] J. N. Koral J. Polymer Sci. 61, 837, 1962  
[862] R. C. Schulz Kunststoffe 47, 303, 1957  
[863] C. S. Marvel, J. K. Stille J. Am. Chem. Soc. 80, 1740, 1958  
[864] H. S. Makowski, K. C. Skim Paper 14, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet. Cleveland, Ohio, April 1960; Polymer Preprints. 1,1, 101, 1960  
[865] C. S. Marvel, R. G. Woolford J. Org. Chem. 28, 1641, 1960  
[866] G. V. Topchiev, N. S. Nametkin, S. G. Durgarian, S. S. Diankov *Him. i Prakt. Primenenie Kremenorg. Soed. Trudi Konf. Leningrad 1958*, 2, 118  
[867] G. B. Butler, R. W. Stackman J. Org. Chem. 25, 1643, 1960  
[868] T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe J. Am. Chem. Soc. 80, 1768, 1958  
[869] J. D. Stroupe, R. E. Hughes J. Am. Chem. Soc. 80, 3241, 1958  
[870] F. A. Bovey, G. V. D. Thiers J. Polymer Sci. 44, 173, 1960  
[871] W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler J. Polymer Sci. 54, 329, 1961  
[872] G. V. D. Thiers, F. A. Bovey J. Polymer Sci. 47, 479, 1960  
[873] J. C. H. Hwa J. Polymer Sci. 60, 512, 1962  
[874] J. C. H. Hwa, H. E. Ries, J. Polymer Sci. B 2, 389, 1964  
[875] J. Mercier, G. Smets J. Polymer Sci. A, 1, 1491, 1963  
[876] G. Natta, Patent Belgian 549544,  
[877] R. J. Angelo Polymer Preprints. 4, 1, 32, 1963  
[878] S. Tocker Patent englez 893463; c.a. 57, 3635 c, 1962  
[879] S. Tocker J. Am. Chem. Soc. 85, 640, 1963  
[880] I. Kössler, M. Stolka, M. Mach J. Polymer Sci. C 1, 977, 1963  
[881] N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal Polymer Preprints 4, 2, 69, 1963  
[882] N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal J. Polymer Sci. A, 2, 3969, 1964  
[883] C. G. Overberger, Ozaki, Mukamal Chem. Eng. News 41, 1963  
[884] C. G. Overberger, Ozaki, Mukamal Chem. Eng. News 33, 1963  
[885] E. W. Spanagel, W. H. Carothers J. Am. Chem. Soc. 57, 929, 1935  
[886] W. H. Carothers, J. W. Hill J. Am. Chem. Soc. 55, 5043, 1933  
[887] M. Stoll, A. Rouve Helv. Chim. Acta 18, 1087, 1935  
[888] M. Stoll, A. Rouve, G. Stoll Helv. Chim. Acta 17, 1289, 1937  
[889] H. Jacobson, W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 18, 1600, 1950  
[890] K. Ziegler, H. Holl Ann. 528, 143, 1937  
[891] K. Ziegler, N. Luttringhaus Ann. 528, 162, 181, 1937



- [892] M. D. Barnett, A. Grawshaw, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 81, 5946, 1959
- [893] M. D. Barnett, G. B. Butler J. Org. Chem. 25, 309, 1960
- [894] I. A. Arbuzova, S. A. Plotkina Vysokomol. Soedin. 6, 729, 1964
- [895] G. B. Butler J. Polymer Sci. 48, 279, 1960
- [896] C. F. Wilcox, S. Weinstein, W. G. Mc-Millan J. Am. Chem. Soc. 82, 5450, 1960
- [897] J. P. Kennedy, J. A. Hinlycky Polymer, 6, 133, 1965
- [898] S. Weinstein, M. Shatavski Chem. Ind. 56, 1956
- [899] L. Schmerling, J. P. Luvisi, R. W. Welch J. Am. Chem. Soc. 78, 2819, 1956
- [900] S. Weinstein, M. Shatavski J. Am. Chem. Soc. 78, 592, 1956
- [901] S. Weinstein, J. Am. Chem. Soc. 83, 1516, 1961
- [902] J. Berger Chem. Zvesti 21, 193, 1967
- [903] A. Chapiro J. Polymer Sci. C 4, 1551, 1964
- [904] I. V. Andreeva, M. M. Koton Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. him. nauk 552, 1959
- [905] S. Okamura, E. Kabayashi, T. Higashimura J. Polymer Sci. C 4, 827, 1964
- [906] S. Okamura, T. Higashimura, K. Takeda Makromol. Chem. 51, 217, 1962
- [907] V. A. Karghin, V. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov Vysokomol. Soedin. 3, 426, 1961
- [908] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, V. P. Zubov, DAN, SSR, 141, 389 1961,
- [909] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, J. Polymer Sci. C 4, 767, 1964
- [910] N. A. Plate, V. A. Karghin, J. Polymer Sci. C4, 1027, 1964
- [911] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Y. C. Ward J. Polymer Sci. 48, 37, 1960
- [912] C. S. H. Chen J. Polymer Sci. B 2, 9, 891, 1964
- [913] R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern Makromol. Chem. 12, 20, 1954
- [914] B. Gyevi, F. Tüdös European polym. J. 5, 219, 1969
- [915] B. Gyevi, F. Tüdös *Kinetics and Mechanism of polyreactions* vol. IV preprints IUPAC. INT. Symp. Budapest 1969, 127
- [916] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov DAN, SSSR, 134, 1098, 1960
- [917] R. Benssanson, R. Marx J. Polymer Sci. 48, 53, 1960
- [918] T. A. Fadner, H. Moravetz J. Polymer Sci. 45, 475, 1960
- [919] K. Hayaashi, H. Ochi, S. Okamura J. Polymer Sci. A 2 (6) 2929, 1964
- [920] K. Hayashii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 230, 1961
- [921] K. Hayashi, K. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 257, 1961
- [922] K. Hayashi, K. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 237, 1961
- [923] A. Chapiro, S. Penczek J. Chim. Phys. 59, 696, 1962
- [924] S. Nakashio, M. Kondo, H. Tsuchida, M. Yamada S. Okamura Makromol. Chem. 52, 79, 1962



- [925] V. S. Pšežeckii, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. Gheterotepnie Vysokomol. Soedin. 1964, 129
- [926] P. Yäger, E. S. Waight J. Polymer Sci. A 1, 1909, 1963
- [927] S. Z. Jakabhazy, H. Moravetz, N. Morosoff J. Polymer Sci. 48, 195, 1960
- [928] S. Okamura, K. Hayashi, K. Kitanishi J. Polymer Sci. 58, 925, 1962
- [929] G. Adler, D. Ballantine, B. Baysal J. Polymer Sci. 48, 195, 1960
- [930] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, J. C. Ward Nature, 192, 1036, 1961
- [931] Y. Tabata, T. Suzuki Makromol. Chem. 81, 223, 1965
- [932] P. J. Fydeler, A. Charlesby. Internat. Symp. on makromolecular Chem. Praha, 1965
- [933] D. Y. Grabar, C. S. H. Chen J. Polymer Sci. C 3, 105, 1963
- [934] T. A. Fadner, I. Rubin, H. Moravetz J. Polymer Sci. 37, 549, 1959
- [935] B. Baysal, G. Adler, D. Balantine, P. Colombo J. Polymer Sci. 44, 117, 1960
- [936] G. Adler, W. Reams J. Polymer Sci. A 2, 6, 2617, 1964
- [937] G. Hardy, J. Warga Magyar Kém. Folyóirat, 70, 258, 1964
- [938] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, A. T. Kopančan, L. F. Rybriakova Vysokomol. Soedin. 6, 8, 1442, 1964
- [939] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, N. A. Bach Vysokomol. Soedin. 4, 728, 1962
- [940] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, N. A. Bach Vysokomol. Soedin. 3, 925, 1961
- [941] A. Hoffman, J. Polymer Sci. 34, 241, 1959
- [942] A. Chapiro, G. Hardy J. Chim. Phys. 59, 993, 1962
- [943] A. Chapiro, Atomic. Energy. Commiss. TID 136, 7643, 1962
- [944] J. Amagi, A. Chapiro J. Chim. Phys. 59, 537, 1962
- [945] R. Benssanson, M. Durup, A. Dworkin, A. Magat, R. Marx, H. Szwarc Disc. Faraday Soc. 36, 177, 1963
- [946] A. Chapiro, M. Pertessis Cann. Lab. Chim. Radiat. 1961/1962
- [947] C. Spritzer, C. Sella, A. Chapiro Compt. Rendu 260, 2789, 1966
- [948] A. Chapiro, D. Roussel Int. Symp. on macromolecular Chem. Praha 1965
- [949] J. Pavlinek, J. Berger, A. Chvála Chem. Zvesti 20, 351, 1966
- [950] Y. Dabata, Y. Hasisuma, H. Sobuie J. Polymer Sci. A 2, 6, 2647, 1964
- [951] A. Chapiro, A. Jendryková-Bonnamour, D. Russel Compt. Rend. 258, 914, 1964
- [952] I. M. Barkalov, V. I. Goldanski, N. S. Enikolopian, S. F. Tenckova, G. M. Trofimova J. Polymer Sci. C 4, 897, 1964
- [953] A. Charlesby, P. G. Garrat, J. Morris Nature 196, 574, 1962
- [954] J. Kroh, W. Pekala Bull. Acad. Pol. Sci 12/6, 419, 1964
- [955] F. L. Hirshfeld, G. M. Schmidt J. Polymer Sci. B 2, 4, 375, 1964
- [956] N. N. Semenov J. Polymer Sci. 55, 563, 1961
- [957] F. W. Stacey, J. L. Sauer, B. C. McKusick, H. Moravetz J. Am. Chem. Soc. 81, 987, 1959
- [958] C. S. H. Chen J. Polymer Sci. 62, 38, 1962
- [959] G. Hardy, K. Nyitrai, G. Kovács, N. Fedorova, J. Warga Int. Symp. Rad. Chem. Tihany 1962



- [960] A. Chapiro, J. Polymer Sci. C 4, 1551, 1964  
[961] S. Okamura, M. Nishii, K. Hayashi Kagaku to Kogyo 14, 782, 1961  
[962] H. Sobue, Y. Tabata, M. Hiraoka J. Polymer Sci. C 4, 943, 1964  
[963] Y. Tabata, J. Polymer Sci. C 4, 894, 1964  
[964] Y. Tabata, B. Saita, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima Makromol-Chem, 76, 89, 1964  
[965] V. S. Ivanov, T. A. Suchih, J. V. Medvedev, A. C. Breger, V. B. Osipov, V. A. Goldin Vysokomol. Soedin. 6, 5, 782, 1964  
[966] J. F. Brown, D. H. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5671, 1960  
[967] D. H. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5678, 1960  
[968] H. Sobue, Y. Tabata J. Polymer Sci. 45, 469, 1960  
[969] Y. Tabata, E. Oda și H. Sobue J. Polymer Sci. 45, 481, 1960  
[970] A. Charlesby, P. G. Garratt, J. Morris Nature, 196, 574, 1962  
[971] G. Hardy, K. Nyitray, J. Varga, J. Kovacs, N. Fedorova J. Polymer. Sci. C 4, 923, 1964  
[972] M. Magat, J. Polymer Sci. 48, 379, 1960  
[973] Y. Tabata, H. Kitano, H. Sobue J. Polymer Sci. A 2, 8, 3639, 1964  
[974] R. Benssanson, A. Dworkin, R. Marx J. Polymer Sci. C 4, 881, 1964  
[975] I. M. Barkalov, V. I. Goldanski, N. S. Enikolopian, S. F. Terec-hova, G. M. Trofimova DAN, SSSR, 147, 395, 1962  
[976] Y. Tabata, H. Kimura, K. Matsuzachi, K. Oshima Int. Symp. on makromolecular Chem. Praha 1965  
[977] E. I. Finkelstein, A. D. Abkin DAN, SSSR, 174, 4, 887, 1967  
[978] E. I. Finkelstein, Vysokomol. Soedin. 11 B, 6, 399, 1969  
[979] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman J. Polymer Sci. 3, 866, 1948  
[980] J. Halpern A. Pople J. Chem. Phys. 20, 744, 1952  
[981] J. G. Fee, W. S. Post, L. P. Witnauer J. Polymer Sci. 33, 95, 1958  
[982] A. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Moravetz, D. S. Balantine, G. J. Dienes, D. J. Metz J. Am. Chem. Soc. 78, 2939, 1956  
[983] C. S. H. Chen, D. G. Grabar J. Polymer Sci. C 4, 849, 1964  
[984] A. Chapiro, M. Zumer J. Chim. Phys. 120, 947, 1965  
[985] G. Hardy, J. Varga Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 40, 419, 1964  
[986] G. Hardy, K. Nyitray, J. Varga, G. Kovacs N. Fedorova J. Polymer Sci. C 4, 923, 1964  
[987] G. Hardy Allg. und Praktische Chemie, 20, 5, 133, 1969  
[988] T. Y. Majuri J. Polymer Sci. 15, 297, 1955



# ERATA

| Pag. | Rîndul                         | În loc de:  | Se va citi:  |
|------|--------------------------------|---|--|
| 50   | 2                              |   |  |
| 150  | reația<br>[3-18]               |   |  |
| 165  | reacțiile:<br>[3-54]<br>[3-55] |   |  |
| 186  | 6                              | micești   | micști   |
| 193  | 5                              | trilenilalan  | trifenilalan   |
|      | 13                             | termostate  | termostabilitate   |
| 296  | ec. [2-31]                     |   |  |
| 347  | [2-142]                        |   |  |
| 564  | [2-708]                        | $\dots = \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : [M_2] : [M_4] \dots = \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : [M_2] : [M_3]$ | $\dots = \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : [M_2] : [M_3]$ |
| 600  | 22 (schema)                    |   |  |